

METODA APSOLUTNE KALIBRACIJE ENERGIJE ELEKTRONA
ZA MERENJA KRITIČNIH POTENCIJALA

Matistarski rad
KUREPA V. MILANA

Radjeno 1962. god. na
Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Liverpulu

Želim da se zahvalim Profesoru Dr. J.D. Craggs-u (University of Liverpool, Dep. of Elec. Eng.) na korisnim savetima i potpori u radu, kao i Dr. R.K. Asundi-u (University of Sheffield, Dep. of Elec. Eng.) na saradnji, mnogim diskusijama i uloženom trudu da se na još jednoj aparaturi potvrde izvodjenja data u ovom radu.

Prijatna mi je dužnost da se zahvalim Institutu za nuklearne nauke "Boris Kidrič" u Vinči koji mi je dodelio stipendiju za specijalizaciju, kao i Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Liverpulu (University of Liverpool, Dep. of Elec. Eng.) koji je materijalno obezbedio eksperimentalni deo rada.

S A D R Z A J

I. POSTAVKA PROBLEMA

I.1. Uvod

I.2. Problemi koji se ispituju udarom elektrona

I.3. Metode za kalibraciju energije elektrona

I.3.1. Zasebno merenje standardnog i ispitivanog gasa

I.3.2. Istovremeno merenje standardnog i ispitivanog gasa

I.3.3. Standardni gasovi

I.3.4. Tačnost određivanja kritičnih potencijala

II. TEORIJSKO REŠENJE ODREĐIVANJA KOREKCIJE ZA ENERGIJU ELEKTRONA

II.1. Uticaj kontaktnog potencijala

II.1.1. Ubrzavanje i usporavanje spektra elektrona

II.1.2. Energetska raspodela elektrona

II.1.3. Određivanje spektra elektrona

II.1.4. Stvaranje poluprovodničkih i izolacionih
slojeva na elektrodama

II.2. Uticaj spektra elektrona

II.2.1. Oblik krive preseka u blizini kritičnog
potencijala

II.2.2. Izvodjenje korekcije za oblik spektra elektrona

II.3. Uticaj napona na elektrodama ionizacione komore

II.4. Uticaj prostornog nanelektrisanja

II.5. Ukupna korekcija energetske skale

III. EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. Aparatura

III.2. Merenje preseka za ionizaciju i zahvat

III.3. Određivanje spektra elektrona

III.4. Određivanje kontaktnog potencijala

III.5. Ukupna korekcija energetske skale

III.6. Eksperimentalni rezultati

IV. ZAKLJUČAK

V. LITERATURA

VI. DODACI

I. POSTAVKA PROBLEMA

I.1. Uvod

Preseci koji nastaju bombardovanjem atoma ili molekula niskoenergetskim elektronima kao projektilima postali su od naročitog interesa za nauku dvadesetih godina ovoga veka, neposredno posle pojave Bohr-ovih hipoteza o strukturi atoma i prvih radova na dokazivanju postrojanja diskretnih energetskih nivoa u atomima i molekulima spektrografskim i električnim metodama.

Interes za ovu oblast fizike nije oslabio, nego je, naprotiv, sve više rastao razvojem novih oblasti za koje su ovi procesi od interesa. Tu treba svrstati primenu masenog spektrometra kao instrumenta za hemijsku i fizičku analizu, zatim fiziku ionizovanih gasova i gasne plazme, fiziku prostora i dr.

1.2. Problemi koji se ispituju udarom elektrona

Niskoenergetski elektroni ($E = 5 \text{ KeV}$) se poslednjih godina veoma mnogo primenjuju za ispitivanje sledećih osobina materije:

- kod atoma: - energija elektronske ekskcitacije,
 - energija ionizacije, jednostrukе i višestruke;
- kod molekula: - Energija elektronske, oscilacione i rotacione ekskcitacije;
 - energija ionizacije, jednostrukе i višestruke, u osnovno i pobudjena stanja jona;
 - energija pojavljivanja jona iz izloženijih procesa udarne ionizacije
 - energija pojavljivanja negativnih jona iz procesa rezonantnog zahvata elektrona
 - elektronskog afiniteta atoma

Kako se rezultati ovih eksperimenata koriste za objašnjenje strukture atoma i molekula, određivanje verovatnoće za odigravanje pojedinih procesa, objašnjenje radiohemskih reakcija, ponašanje plazme, kao i za određivanje makroskopskih osobina materije, postoji potreba za tačnim poznavanjem energije elektronakojima se proces izaziva.

Ispitivanja ovih osobina materije električnim metodama ne mogu da se po tačnosti uporede sa spektroskopskim metodama kod kojih ona ide do na 1 \AA (odnosno $2 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$) pa i manje; ali one često daju podatke koji se spektrografskim metodama ne mogu da dobiju.

Pri korišćenju elektrona kao projektila neophodno je poznavati dve osobine elektronskog snopa

- njegovu energetsku širinu, i
- njegovu absolutnu energiju.

Elektrostatički i elektromagnetski analizatori omogućuju da se dobiju snopovi elektrona širine i do 0,005 eV. Naravno, energetska širina snopa ide na račun njegovog intenziteta, tako da se zbog teškoća oko detekcije malih struja stvorenih jona, kada su struje elektrona male, obično ne koriste snopovi uži od 0,1 eV. Pojava specijalnih konstrukcija izvora elektrona u kojima se ujesto uobičajene jedne, koriste tri emisione niti verovatno će omogućiti da se energetska širina snopa elektrona suži, a da struje budu reda 10^{-7} A. Poslednjih godina mnogo se koristi RPD (Retarding Potential Difference) metoda za dobijanje "kvazimonoenergetskog" snopa elektrona širine oko 0,1 eV (Fox et al., 1955). Ali, za sada, u većini radova, naročito sa masenim spektrometrima, još se uvek koristi ceo spektar elektrona iz usijane niti.

Nesigurnost u određivanju absolutne energije elektrona u snopu mnogo je veća i dostiže 1-4 eV. Ovo je razlog što se kalibraciji energije elektrona u eksperimentima gde se elektroni koriste kao projektili polaže posebna pažnja. U daljem izlaganju ograničićemo se na analizu problema kalibracije energije elektrona u aparaturi za merenje energije ionizacije atoma i molekula i energije pojavljivanja jona, ali ta razmatranja će važiti za bilo koju vrstu aparature u kojoj se koriste elektroni kao projektili za izazivanje raznih reakcija.

I.3. Metode za kalibracije energije elektrona

Do sada primenjivana metode za kalibraciju energetske skale koriste neki standardni gas, čija je kritična energija poznata iz spektroskopskih merenja (Field and Franklin, 1957). Kalibracija se izvodi tako da se u aparaturu upusti standard i odredi energija elektrona pri kojoj se poznati proces počinje da javlja, te se energetska skala kalibriše na tu vrednost. Nijedna od ranije upotrebljavanih metoda ne određuje strogo odakle ustvari potiče razlika u saopštenoj i stvarnoj energiji elektrona. U većini slučajeva ostaje se na konstataciji da ona potiče isključivo od kontaktnog potencijala u aparaturi, ali se malo vodi računa o tome da li ona ostaje ista od gasa do gasa, i da li se menja u istom gasu sa njegovim pritiskom.

Postoje dve vrste merenja u kojima je kalibracija energetske skale usled postojanja kontaktnog potencijala nepotrebna. Prvo je primena aparature Nottingham-a (1939) u kojoj se energija elektrona može da odredi iz jačine primjenjenog električnog i magnetnog polja; i drugo je primena RPD metode kod koje se energija elektrona može da definiše razlikom potencijala između zaprečne i ubrzavajuće elektrode, koje su nacijene od istog materijala, a ne između emisione niti i ubrzavajuće elektrode (Fox et al., 1955).

U svim ostalim slučajevima korišćena su dva načina za eksperimentalnu kalibraciju energije elektrona:

- standardni i ispitivani gas se u aparaturi mere svaki za sebe
- standardni gas se uvodi u aparaturu istovremeno sa ispitivanim.

I.3.1. Zasebno merenje ispitivanog i standardnog gasa

Standardni gas sa poznatom kritičnom energijom, kojom se kalibriše energija elektrona, upušta se i meri u aparaturi posebno u slučajevima kada se ispitivani gas želi da odredi sam za sebe. Tu mogu da se svrstaju aparature za merenje energija ekscitacije atoma ili molekula, energija za ionizaciju, zahvat i pojavljivanje jona, kao i one za određivanje relativnih i apsolutnih verovatnoča ili preseka za ekscitaciju, ionizaciju i zahvat elektrona u funkciji energije elektrona.

Prednost ove metode je što se kritične energije jednog gasa mogu da odrede iz eksperimentalnih merenja veoma precizno relativno jedna u odnosu na drugu, kao i što se neposrednim merenjima mogu da dobiju preseci ili verovatnoće za odigravanje raznih procesa. Primer takvog određivanja dat je na slici 1.

Medjutim, ova metoda ne garantuje tačnost kalibracije, jer pretpostavlja da se korekcija energetske skale ne menja od gasa do gasa, tj. da je ista u standardnom i ispitivanom gasu. Ova osnovna pretpostavka nije opravdana jer su kvalitativna (Honig, 1948; Waldron and Wood, 1952; Stevenson and Hipple, 1942), a u najnovije vreme i kvantitativna merenja (Eisinger, 1957, 1958, 1959) pokazala da izlazni rad metala zavisi jako od vrste i pritiska gasa u čijoj se atmosferi metal nalazi, kao i od njegove istorije (kvalitet površine, prethodno degaziranje, žarenje i sl.). Ovom nesigurnošću u određivanju korekcije za energiju elektrona moglie bi da se objasne velike razlike u energijama za ionizaciju i pojavljivanje negativnih jona iz zahvata, a time i vrednosti za elektronski afinitet atoma ili molekula, koje daju razni autori.

I.3.2. Istovremeno merenje standardnog i ispitivanog gasa

Istovremeno upuštanje u aparaturi i merenje standardnog i ispitivanog gasa koristi se uglavnom kod masenih spektrometara u kojima se određuje potencijal za ionizaciju i pojavljivanje jona i mere relativne verovatnoće za odigravanje pojedinih procesa u funkciji energije elektrona. Zahvaljujući mogućnosti razdvajanja jona po masama standardne smeta ispitivanom gasu, te krive imaju isti oblik kao one na slici 1, s jedinom razlikom što se na ordinati mogu da daju samo relativne verovatnoće za odigravanje procesa, a ne i njihove absolutne vrednosti. Tačnost određivanja energije elektrona veoma je velika.

Ako se ova metoda koristi u radu sa aparaturama koje nemaju mogućnost za separaciju jona po masama, već mogu da odrede samo ukupno nanelektrisanje stvoreno udarom elektrona, tada će eksperimentalne krive imati oblik prikazan na slici 2. Metoda obezbeđuje veoma tačno određivanje energije elektrona samo u slučaju kada je kritični potencijal standarda niži od kritičnog potencijala ispitivanog gasa. Ako je slučaj obrnut, struja jona ispitivanog gasa će predstavljati fon za struju jona standarda te će greška u određivanju korekcije energetske skale biti znatno veća. Određivanje absolutnih vrednosti verovatnoća i preseka za odigravanje nekog procesa skoro da je nemoguće, jer je teško izmeriti parcijalne pritiske standardnog i ispitivanog gasa.

I.3.3. Standardni gasovi

a) Za pozitivne jone.- Kod određivanja kritičnih potencijala pozitivnih jona obično se kao standard upotrebljava argon sa potencijalom ionizacije od 15,775 eV koji je određen optičko-spektrometrijski (Herzberg, 1951). Nedostatak rada sa argonom

je što mu je sledeći ionizacioni potencijal svega 0,18 eV iznad prvog ionizacionog potencijala, tako da je određivanje u slučaju primene širokih energetskih spektara elektrona nesigurno.

Ovaj nedostatak ne postoji kod helijuma, sa ionizacionim potencijalom od 24,558 eV, ali se sa njima javlju druge teškoće usled brze difuzije i ispumpavanja, tako da je održavanje konstantnog pritiska za vreme eksperimenta dosta zametno.

b) Za negativne jone. - Kod ispitivanja potencijala pojavljivanja negativnih jona iz rezonantnog zahvata elektrona problem kalibracije energetske skale je još teži. Ovi se procesi javljaju na niskim energijama od 0-10 eV. Uticaji prostornog nanelektrisanja i raznih potencijala za sakupljanje jona i njihovu energetsku analizu znatno su veći (Craggs et al, 1952), a u toj oblasti energija ne postoji ni jedan standard čija je kritična energija određena nekom drugom eksperimentalnom metodom. Da bi se ova nezgoda donekle savladala primenjivano je do sada nekoliko načina za kalibraciju energetske skale.

Argon. Po jednom od njih za kalibraciju služi potencijal ionizacije argona. Ovome načinu kalibracije mogu da se učine dve glavne zamerke. Prvo, joni standardnog i ispitivanog gasa nisu iste polarnosti, i drugo, potencijal ionizacije argona se nalazi na znatno većim energijama elektrona no što su potencijali pojavljivanja negativnih jona, te ekstrapolacija energetske skale naniže ne mora da važi (Craggs et al, 1952).

Kiseonik. Vrednost koju je za potencijal pojavljivanja dobio Lozier (1934) - 4,7 eV, uzima se kao standard

kojim se veoma često kalibriše donji deo energetske skale. Međutim, primena kiseonika nije preporučljiva jer se vrednosti koje dobijaju razni autori međusobno veoma razlikuju.

Ugljen monoksid. Field i Franklin (1957) preporučuju da se kao standard koristi Co. Negativni joni O⁻ koji se stvaraju u procesu disocijacije zahvatom imaju po Lozieru (1934) potencijal pojavljivanja od 9,6 eV. Odredjivanja drugih autora odlično se slažu sa ovom vrednošću.

Sumpor heksafluorid. U novije vreme za kalibraciju donjeg dela energetske skale često se koristi SF₆. Za njega je kalibracijom pomoću argona nadjeno da maksimum kritve preseka za zahvat leži na 0,08 eV po Hickam i Fox-u (1955), odnosno na 0,03 po Asundi-u (1962). Primena SF₆ nije mnogo preporučljiva jer je pitanje sa kojom se tačnošću njene vrednosti mogu da odrede na tako niskim energijama elektrona, pošto su struje elektrona obično vrlo male, uticaj prostornih načlektrisanja veliki, a merenje struje stvorenih jona otežano.

1.4. Tačnost odredjivanja kritičnih potencijala

Pošto veličina raznih efekata koji menjaju energiju elektrona nije poznata, to ni tačnost odredjivanja kritičnih potencijala ne može da bude data unapred. Najbolja procena tačnosti je poređenje vrednosti koje su dobijali razni autori na aparaturama različite konstrukcije. Analize ovakve vrste pokazale su da su greške reda 0,1 - 0,2 eV za slučajevе jona sa velikim prinosom, dok za jone sa malim prinosom idu i do 0,5 eV. Opšte je usvojeno da se o vrednosti jednog kritičnog potencijala ne može govoriti sa sigurnošću dok se ne sakupe nekoliko merenja raznih autora.

Većina eksperimentatora je grešku za svoja merenja procenjivala iz rasturanja pojedinih vrednosti dobijenih u toku merenja. Drugi grešku merenja procenjuju proizvoljno. U oba slučaja to nisu pravi kriterijumi za procenu greške jer veličine raznih korekcija za energiju elektrona nisu poznate.

Jasno je da se do većih tačnosti u merenjima kritičnih potencijala može doći primenom RPD metode ili neke druge metode za dobijanje monoenergetskih elektrona, a zatim tačnim određivanjem svih faktora koji dovode do promene energije elektrona u aparaturi.

Nijedna od do sada primenjivanih metoda ne zadovoljava u potpunosti potrebe i ne daje dovoljno tačnu i pouzdanu korekciju energetske skale elektrona. Metoda kojom bi se ova korekcija mogla da izvede na absolutnoj bazi, bez primene standarda bila bi od velike konisti za eksperimentalni rad i verovatno bi dovela do boljeg slaganja izmedju podataka za merene kritične potencijale koje daju razni autori.

II. TEORIJSKO REŠENJE ODREDJIVANJA KOREKCIJE ZA ENERGIJU ELEKTRONA

Da bi se problem pronalaženja korekcije za energiju elektrona mogao da reši teorijski i da se nadje apsolutna metoda koja ne bi zahtevala upotrebu standarda, potrebno je poći od određenih pretpostavki o vrsti sistema koji se ispituje, a zatim razmotriti sve efekte koji bi mogli da promene energiju elektrona saopštenu pomoću elektroda za ubrzavanje.

Za aparature tipa Tate i Smith (1932), Lozier (1934), (1959), Schulz (1958) i masene spektrometre, sledeće polazne pretpostavke su najvažnije:

- Emisiona nit, ili ploča kod fotoelektronskog izvora, i elektrode za ubrzavanje načinjeni su od različitih materijala;
- u eksperimentima se primenjuju elektroni sa poznatom energetskom raspodelom (spektrom);
- prostori izmedju elektroda posmatraju se kao elektrostatička sočiva;
- cela putanja elektronskog snopa nalazi se u homogenom magnetnom polju koje je paralelno sa snopom;
- elektroni i joni stvoreni u aparaturi mogu da stvore prostorni nanelektrisanje;
- u ionizacionoj komori naponi za sakupljanje jona, njihovu energetsku analizu ili izbacivanje stvaraju električno polje normalno na pravac snopa elektrona.

Analiza kretanja snopa elektrona od emisione niti do kolektora dovodi do zaključka da sledeći činioci mogu da utiču na eksperimentalno odredjene kritične potencijale:

- kontaktni potencijal u aparaturi
- raspodela elektrona po energijama (spektar)
- dejstvo električnih naponana elektrodama komore
- prostorno naelektrisanje u aparaturi.

Svaki od ovih mogućih efekata biće analiziran zasebno, biće odredjena totalna korekcija energetske skale elektrona i pokušaće se da se izvodjenje potvrdi eksperimentalno, merenjem jonizacionih potencijala nekoliko gasova čije su vrednosti poznate iz spektroskopskih određivanja, kao i potencijala pojavljivanja za kiseonik koji je određen poređenjem sa argonom.

II.1. Uticaj kontaktnog potencijala

Pošto su gotovo u svim aparaturama emisiona nit i ostale elektrode načinjene od različitih materijala, to je vrlo verovatno da u njima postoji kontaktni potencijal i da on znatno doprinosi promeni energije elektrona.

Osnovni cilj je da se nadje metoda koja bi omogućila određivanje kontaktnog potencijala, bez obzira kolika mu je vrednost i kako se menja sa pritiskom gasa, za svaki eksperiment i za svaki gas zasebno, a da merenje tom metodom ne bude jako komplikovano i dugotrajno. Najpovoljniji slučaj bi bio ako bi ovo određivanje moglo da se izvede pomoću snopa elektrona čija energija želi da se odredi.

II.1.1. Ubrzavanje i usporavanje spektra elektrona

Pretpostavimo da elektroni u snopu imaju različite početne energije U_1 i U_2 . Ako su ubrzavaju u homogenom električnom polju jačine ($V_1 - V_2$) energije elektrona će posle ubrzavanja biti

$$U'_1 = U_1 + e(v_1 - v_2)$$

$$U'_2 = U_2 + e(v_1 - v_2)$$

Razlika u energijama elektrona posle ubrzavanja iznosi

$$U = U'_1 - U'_2 = U_1 - U_2$$

Dakle, absolutna vrednost razlike energija pre i posle ubrzavanja elektrona su iste. Prema tome, ako se jedna odredjena energetska raspodela elektrona, spektar, podvrgne dejstvu ubrzavajućeg (ili usporavajućeg) homogenog električnog polja, spektar neće promeniti oblik i relativni broj elektrona po odredjenim relativnim energijama, već će samo ceo da se pomeri naviše ka većim energijama (odnosno naniže ka manjim energijama) za potencijal V kojim se snop ubrzava (ili usporava). Ukoliko je snop ubrzan pomoću potencijala nepoznate veličine njegova vrednost može da se nadje iz pomeranja spektra. Najpogodnije je kao veličinu pomeranja izabrati razliku u položajima maksimuma energetske raspodele elektrona, jer se oni mogu da odredi iz sa najvećom tačnošću. Ukoliko se nadje da je spektar elektrona pomeren od vrednosti na kojoj se on očekuje, može da se pretpostavi da pomeranje nastaje usled postojanja kontaktnog potencijala C , koji ubrzava ili usporava snop elektrona.

III.1.2. Energetska raspodela elektrona

U eksperimentima mogu da se koriste tri vrste energetske raspodele elektrona:

- monoenergetski elektroni dobijeni:
 - a) elektrostatičkom analizom
 - b) elektromagnetskom analizom

- "kvazimonoenergetski" elektroni dobijeni RPD metodom
- celokupan spektar elektrona iz usijane niti.

U prva dva slučaja spektar elektrona ima oblik četvrtaste funkcije ilioblik blizak njoj. Takav spektar može da će pretstavi sa

$$\frac{dN}{dU} = \text{const} \quad \text{za } 0 \leq U \leq U_m \quad (1)$$

Eksperimentalni spektar nema ovako idealan oblik, već se raspodela menja usled raznih efekata u aparaturi. Kao merilo širine spektra ΔU uzima se tada energetska širina na poluvisini. Srednja energija elektrona jednaka je polovini energetske širine spektra

$$\Delta U = \frac{U_m}{2} \quad (2)$$

Oblik spektara elektrona za ova prva dva slučaja dati su na slici 3.

Kod primene ovakvih spektara elektrona veličina kontaktnog potencijala može da se odredi pomoću

$$C = U_{m.e.} - U = U_{m.e.} - \frac{\Delta U}{2} \quad (3)$$

gde je $U_{m.e.}$ položaj maksimuma spektra elektrona određenog eksperimentalno.

Energetska raspodela elektrona emitovanih iz usijane niti pod uslovom ravnoteže izmedju slobodnih elektrona u metalu niti i elektronskog gasa u prostoru iznad nje, a pod uslovom da je transmisioni koeficijent jednak jedinici, data je jednačinom koju su izveli Fowler (1929) i Honig (1948):

$$\frac{dN}{dU} = \frac{2J_m}{h^3} U \exp\left[-\frac{\phi - \mu + U}{kT}\right] \quad (4)$$

gde su U -energija elektrona u spektru, ϕ - izlazni rad metala niti, m -masa elektrona, h -Planc-ova konstanta, k -Bolzmann-ova konstanta, T -apsolutna temperatura niti u $^{\circ}\text{K}$, a dN broj elektrona sa energijom izmedju U i $U + dU$.

Raspodela elektrona za temperaturu niti od 1600°K data je grafički na slici 3. Za detaljno izračunavanje videći dodatak I.

Energija elektrona koja odgovara maksimumu raspodele dobija se diferenciranjem jednačine (4)

$$\left(\frac{dN}{dU} \right)' = \frac{2\sqrt{m}}{h^3} \exp \left[- \frac{\phi - \mu + U}{kT} \right] \frac{1}{kT} (kT - U)$$

odakle pod uslovom da je

$$\left(\frac{dN}{dU} \right)' = 0$$

izlazi da je

$$U_m = kT. \quad (5)$$

Srednja energija elektrona u spektru data je sa

$$U = \frac{\int_0^{\infty} U^2 \exp \left[- \frac{\phi - \mu + U}{kT} \right] \cdot dU}{\int_0^{\infty} U \exp \left[- \frac{\phi - \mu + U}{kT} \right] \cdot dU}$$

i iznosi

$$\bar{U} = 2 kT \quad (6)$$

Grafička zavisnost U_m i \bar{U} od temperature niti data je na sl. 5.

Primenom relativno slabog električnog polja elektronski gas iz prostora iznad usijane niti se uklanja od niti, ubrzava i koristi u eksperimentima. Moglo bi se očekivati da se izlazni rad za elektrone menja primenom električnog polja

za izvlačenja (videti dodatak II), te bi i to trebalo uzeti u obzir pri razmatranju oblika spektra elektrona. Taj je efekat za slučajeve koji se razmatraju mali, a sem toga eksperimentalni radovi Hutson-a (1955) pokazali su da se ista raspodela može da primeni i za elektrone koji su emitovani u prisustvu jakog ubrzavajućeg električnog polja.

Za slučaj ovakvog spektra kontaktni potencijal nalazi se iz sledećeg odnosa

$$\begin{aligned} C &= U_{m.e.} - U_{m.t.} \\ &= U_{m.e.} - kT \end{aligned} \tag{7}$$

II.1.3. Određivanje spektra elektrona

Spektar elektrona u aparaturama tipa koji nas interesuju najlakše je odrediti primenom metode zaprečnog potencijala. Na elektrode kroz koje snop po prolasku kroz eksperimentalnu komoru dospeva do kolektora elektrona treba postaviti negativan napon, skokovito ga povećavati i za svaku vrednost napona meriti struju elektrona koji dospevaju do kolektora. Kao rezultat treba da se dobije integralna kriva zavisnosti struje elektrona od energije elektrona. Diferenciranje ove krive treba da daje spektar elektrona.

Usled prodora električnog polja kroz otvor na elektrodi oblika tankog diska na koju se primenjuje zaprečni potencijal i greške u merenju koju ovaj efekat može da izazove, poželjno je koristiti ili dve takve elektrode sa istim otvorima jednu iza druge sa istim zaprečnim potencijalom, ili umesto njih koristiti jednu elektrodu u obliku dugačkog cilindra. U oba slučaja prodor električnog polja će se znatno smanjiti.

III.1.4. Stvaranje poluprovodničkih i izolatorskih slojeva na elektrodama.

U nizu radova (Barnard, 1952, 1953) nadjeno je da dugotrajnim bombardovanjem površine metala elektronima mogu da se stvore poluprovodnički i karbonizirani slojevi. Isto tako mogu da se stvore izolacioni slojevi iznatne debljine taloženjem produkata raspada kompleksnih molekula.

Kad tako nastali slojevi postanu dovoljno debeli, mogu da se javi lažni naponi na površini izloženoj snopu elektrona koji će promeniti potencijal primjenjen na snop, te time i njegovu energiju. Ovi potencijali mogu ponekad da postignu vrednosti čak do 70 V, i to na čistim metalnim površinama, a može se tvrditi da na izolatorima mogu da se javi bar toliki potencijali. Pojava i veličina ovih potencijala ne može da se predviđi ni iz osobina ni iz pritiska gase koji se meri.

Ukoliko dodje do stvaranja ovih lažnih potencijala, oni bi se metodom određivanja pomerenja spektra uključili u izmereni kontaktni potencijal, te bi time bili uzeti u obzir kod korekcije energije elektrona.

II.2. Uticaj spektra elektrona

Na veličinu korekcije energetske skale ima veliki uticaj i oblik spektra elektrona kojima se ispitivanje izvodi, i to uglavnom u vezi sa oblikom krive preseka za ionizaciju iliz zahvat u blizini kritičnog potencijala. Od njenog oblika zavisi kako će se i sa kojom tačnošću iz eksperimentalnih podataka da odredi potencijal za jonizaciju ili potencijal pojavljivanja negativnih jona.

II.2.1. Oblik krive preseka u blizini kritičnog potencijala

Pozitivni joni

Eksperimentalno i teorijski je dokazano (Geltman, 1956; Fox et al, 1954: Foner and Nall, 1961) da u uskom energetskom intervalu iznad potencijala za jonizaciju kriva verovatnoće za jonizaciju može da se pretstavi funkcijom oblika

$$P = a (E - E_c)^n \quad (8)$$

gde je E - energija elektrona, E_c - kritična energija za ionizaciju, a - konstanta koja zavisi od osobina atoma ili molekula koji biva ionizovan, a n -stepen jonizacije. Za slučaj jednostrukih jonizacija P će biti linearne funkcija viške energije elektrona iznad E_c

$$P = a (E - E_c) \quad (9)$$

Negativni joni

Stvaranje jonskih parova - Za proces disocijacije molekula udarom elektrona (proces stvaranja jonskog para) pri kome se stvara i jedan negativan jon, kriva verovatnoće za odigravanje procesa je takođe linearne funkcija viške energije elektrona iznad kritične, i može da se pretstavi izrazom (9). Rezonantni zahvat elektrona. - Za slučaj stvaranja negativnih jona iz rezonantnog zahvata elektrona nije sasvim raščaćena stvar koja vrednost iz eksperimentalne krive da se uzme kao potencijal pojavljivanja. To se veoma jasno može da vidi iz slike 6 na kojoj je data kriva rezonantnog zahvata elektrona u kiseoniku. Po definiciji, potencijal pojavljivanja je najniža energija elektrona koji mogu da stvore negativne

nisane veličine je eksperimentalno dosta teško jer na tačnost merenja utiču pritisak gase u aparaturi, osetljivost instrumenta za detekciju jona, oblik energetskog spektra elektrona, osobine molekula, lične greške eksperimentatora i dr. Kao potencijal pojavljivanja koji bi mogao eksperimentalno lako i reproduktivno da se odredi, mogla bi se usvojiti vrednost od $1/e^2$ m^{-2} , gde je m presek u maksimumu krive zahvata. Ova vrednost odgovara klasičnoj povratnoj tački na krivoj potencijalne energije osnovnog stanja molekula koji se ispituje. Eksperimentalno se potencijal pojavljivanja najčešće određuje linearnom ekstrapolacijom krive preseka do ose energije. Ovako odredjena vrednost veoma je bliska potencijalu pojavljivanja koji odgovara klasičnoj povratnoj tački, kao što se to može da vidi na slici 6. Linearna ekstrapolacija biće usvojena i u ovome radu kao metoda za određivanje potencijala pojavljivanja negativnih jona.

Iz razmatranja za slučajeve pozitivnih jona, negativnih jona stvorenih procesima disocijacije molekula kao negativnih jona stvorenih zahvatom elektrona, proizilazi da se verovatnoća za odigravanje procesa u sva tri slučaja, u uskom energetskom intervalu, može smatrati linearom funkcijom viška energije elektrona iznad kritične. U daljem izvođenju ovo će služiti kao polazna pretpostavka.

II.2.2. Izvodjenje korekcije za oblik spektra elektrona

Ako na jednu svojstvenu osobinu atoma ili molekula (verovatnoća za jonizaciju, zahvat elektrona ili disocijaciju molekula) koja je linearna funkcija viška energije elektrona iznad kritične deluje snop elektrona konačne širine i odredjenog spektra, merena struja jona u zavisnosti od energije elektrona neće biti predstavljena pravom koja poči-

nje od kritičnog potencijala, već će u uskom energetskom intervalu biti neka kriva koja zavisi od oblika i širine energetskog spektra elektrona. Vrednost kritičnog potencijala dobijena linearnom ekstrapolacijom pravog dela krive na osu energije razlikovaće se od potencijala pri kome se joni prvi put detektuju. Postavlja se pitanje da li vrednost odredjena linearnom ekstrapolacijom odgovara pravoj vrednosti kritičnog potencijala?

Slučaj celog spektra elektrona iz usijane niti.

Pretpostavimo da u aparaturi nema kontaktnog potencijala i da verovatnoča za proces u blizini kritičnog potencijala odgovara samo jednom energetskom stanju jona. Neka je sledeća pretpostavka da je verovatnoča za odigravanje procesa data jednačinom (9). Joni će prvi put biti detektovani kada elektroni iz "repa" spektra imaju energiju jednaku ili veću od kritičnog potencijala. Pri povećanju energije elektrona struja jona će da raste iz dva razloga. Prvo, usled porasta broja elektrona koji su sposobni da jonizuju; i drugo, usled povećanja verovatnoće za ionizaciju sa energijom elektrona. Kada donji kraj spektra ima energiju jednaku kritičnom potencijalu svi elektroni iz spektra biće u mogućnosti da jonizuju i dalje povećanje energije neće menjati broj elektrona koji mogu da učestvuju u reakciji. Povećanje struje jona potiče nadalje isključivo od povećanja verovatnoće za ionizaciju sa energijom i biće linearno. Ovo je grafički prikazano na slici 6. Kriva A je energetska raspodela elektrona nacrtana sa obrnutom energetskom osom. Pojednostavljinjanje formule (4) daje

$$f(E - E_c) = \frac{N_a(E - E_c)}{dE} = -A(E - E_c) \exp\left[-\frac{E - E_c}{kT}\right] \quad (10)$$

gde je $A = \frac{2\sqrt{m}}{h^3} \exp\left[-\frac{\phi - U}{kT}\right]$

$$U = E - E_c$$

Funkcija je definisana samo za $E > E_c$. Prvo integral ove funkcije daje broj elektrona koji imaju energiju veću od kritične u funkciji energije elektrona.

$$f(E - E_c) dE = N_e(E - E_c) = A kT \exp\left[-\frac{E - E_c}{kT}\right] (E - E_c - kT) + C_1$$

Ovo je predstavljeno krivom B na slici 6. I ova je funkcija definisana samo za $E < E_c$, pošto je za $E > E_c$ broj elektrona sa energijom većom od kritične konstantan, Za $E = E_c$ funkcija je ravna nuli, te je

$$C_1 = A (kT)^2$$

što daje ukupan broj elektrona u spektru.

Tako je za $E < E_c$

$$N_e(E - E_c) = A kT \exp\left[-\frac{E - E_c}{kT}\right] (E - E_c - kT) + A (kT)^2 \quad (11)$$

a za $E > E_c$

$$N_e(E - E_c) = A (kT)^2 \quad (12)$$

Broj jona dobija se množenjem broja elektrona verovatnoćom za ionizaciju

$$dN_j(E - E_c) = N_e(E - E_c) dP(E)$$

Pošto je za jednostruku ionizaciju

$$dP(E) = a dE$$

tada je

$$dN_j(E - E_c) = N_e(E - E_c) \alpha dE$$

za $E < E_c$

$$\begin{aligned} dN(E - E_c) &= aA \cdot kT \exp\left[-\frac{E - E_c}{kT}\right] (E - E_c - kT) dE \quad (13) \\ &= aA (kT)^2 \exp\left[-\frac{E - E_c}{kT}\right] (E - E_c - 2kT) + \\ &\quad + A (kT)^2 (E - E_c) + C_2 \end{aligned}$$

dok je za $E > E_c$

$$\begin{aligned} N_j(E - E_c) &= aA (kT)^2 dE \quad (14) \\ &= aA (kT) (E - E_c) + C_3 \end{aligned}$$

Iz uslova da je $E = E_c$ iz jednačine (13) se dobija da je

$$C_2 = aA (kT)^2 2kT$$

U kritičnoj vrednosti funkcija struje jona treba da je ne-prekidna te je

$$C_2 = C_3$$

Za $E = E_c$

$$N_j(E - E_c) = aA \cdot kT (E - E_c + 2kT) \quad (15)$$

Ovo je jednačina prave čija kestrapolacija na osu energije daje vrednost

$$E_{\text{extr}} = E_c - 2kT$$

odnosno

$$E_c = E_{\text{extr}} + 2kT \quad (16)$$

Dakle, linearna ekstrapolacija daje za kritične potencijale vrednost koja je niža od prave za $2kT$. Korekcija energetske skale u slučaju primene celog spektra elektrona iz usijane niti iznosi

$$\Delta V_{sp} = + 2kT \quad (17)$$

što odgovara srednjoj energiji elektrona u spektru.

Slučaj monoenergetskih elektrona

Kod primene monoenergetskih elektrona ili kvazimonoenergetskih elektrona dobijenih RPD metodom početni deo krive preseka za odigravanje procesa znatno je uži od onoga koji se javlja u slučaju primene celog spektra elektrona. Ali, i ovde ekstrapolisana vrednost se neće slagati sa pravom vrednošću kritičnog potencijala, no će biti manja od nje za $\Delta U/2$. Prava vrednost kritičnog potencijala u ovim slučajevima dobiće se kada se energetska skala korozije za srednju energiju elektrona u snopu

$$\Delta V_{sp} = \frac{\Delta U}{2} \quad (18)$$

II.3. Uticaj napona na elektrodama ionizacione komore

Joni stvorenici u procesima sudara elektrona sa stromima ili molekulima sakupljaju se u većini aparatura na elektrodama ionizacione komore pomoću električnog polja koje je normalno na pravac kretanja snopa elektrona. Kod jedne grupe aparatura (Lozier, Bučelnikova, Schulz) prostor u kome se ionizacija ili zahvat dešavaju zaštićen je od neposrednog dejstva električnog polja za izvlačenje i sakupljanje jona, te

ono neće menjati energiju elektrona. Međutim, kod aparatu-
ra druge grupe ovakva elektrostatička zaštita aktivne zapre-
mine ne postoji, te polje može da ima uticaja na energiju
elektrona.

Razmotrimo slučaj koji može da se javi u aparaturi
tipa Tate i Smith, koja je šematski prikazana na slici 10.
Elektrode ionizacione komore podjednako su udaljene od ose
aparature kojom prolazi elektronski snop. Uticaj poprečnog
električnog polja veoma je različit za slučajeve kada se
na elektrode postave naponi različitog znaka ali iste apso-
lutne vrednosti, i ako se ti naponi po absolutnoj vrednosti
razlikuju. Raspodela električnog polja u ta dva slučaja data
je na slikama 7 i 8.

U oba slučaja na elektrone deluje sila normalna na
pravac snopa koja je jednaka

$$F = e \left[\frac{V_1 - V_2}{d} \right]$$

gde su V_1 i V_2 naponi na elektrodama komore, a d rastojanje
medju njima. Ova sila će elektronima saopštavati brzinu
normalnu na pravac kretanja snopa, ali neće menjati komponentu
brzine unapred, ka kolektoru elektrona, koja je ovde od interesa.
Kako se snop nalazi u jakom magnetnom polju paralelnom sa nje-
govim pravcем kretanja, to će se ovo odraziti samo na šire-
nje snopa.

U slučaju nejednakih potencijala na elektrodama ja-
vlja se i efekat promene komponente energije elektrona una-
pred. Kad elektroni iz snopa dospeju do komore oni nailaze
na prostor u kome postoji gradijent električnog polja koji
je paralelan osi komore, tj. pravcu snopa elektrona. Ovaj gra-
dijent polja se javlja na ulaznom i izlaznom delu komore, i

deluje na taj način da menja energiju elektrona pri ulazu u komoru, ali je vraća na prvobitnu vrednost kada snop napušta komoru. Prema tome, prava energija elektrona u samej komori, gde se proces, koji se ispituje, dešava ne može da odredi. Greške u merenoj energiji elektrona mogu, u zavisnosti od veličine primenjenih napona na elektrode komore, da budu reda 1 eV. Ovako izazvana promena energije elektrona može da se izbegne na dva načina. Ili se na elektrode komore primenjuju naponi istih apsolutnih vrednosti, ili se pribegava radu u impulsnom režimu. U drugom slučaju se snop elektrona propušta kroz komoru u kratkim impulsima. Pri prolazu elektrona kroz komoru na kolektorskim elektrodama ne postoji napon. Kada se prekine snop elektrona, tada se stvorenii joni sakupe impulsnim naponom na jednoj ili obema elektrodama.

Kod masenih spektrometara kod kojih se upotrebljava dosta velik napon na takozvanoj elektrodi za izvlačenje jona, definitivno je utvrđeno da mereni kritični potencijali iz eksperimentalnih krivih zavise od veličine primjenjenog potencijala za izvlačenje (Weldron and Wood, 1952).

II.4. Uticaj prostornog nanelektrisanja

Na energiju elektrona u snopu utiče i efekat prostornog nanelektrisanja, ali se ne može predvideti na koji će to način da se odrazi na mereni potencijal pojavljivanja i ionizaciju. O veličini ovoga efekta može se prosuditi iz merenja Fox-a (1951) koji je utvrdio da se jonizacioni potencijal za argon od 15,75 eV pri nultoj struji elektrona (ekstrapolisana vrednost) spustila na 15,3 eV za struje elektrona od 2000 μ A. Ovaj podatak ne može da bude opštevažeći jer se kod primene RPD metode elektroni u blizini zakočne elektrode kreću veoma sporo.

Kod elektronskih snopova sa strujom reda 10^{-6} A i malog poprečnog preseka već i slabo električno polje (2-3 V/cm) poprečno na pravac snopa dovoljno je da stvorene jone odmah izvuče i da spreči njihovo nagomilavanje. Pod takvim uslovima se uticaj prostornog naelektrisanja elektrona može da zanemari.

II.5. Ukupna korekcija energetske skale

Ukupna ili stvarna korekcija energetske skale elektrona može da se nadje kao zbir svih parcijalnih korekcija koje su diskutovane pojedinačno u ranijim odeljcima. Kako je veličina korekcija prouzrokovane prostornim naelektrisanjem i električnim poljem u ionizacionoj komori nemoguće odrediti, to je jedini izlaz da se uslovi rada podese tako da se ta dva efekta svedu na minimum, a to su rad sa ne prevelikim strujama elektrona, i primena jednakih napona na elektrodama ionizacione komore, ali dovoljnih da sakupe sve jone.

Ako se ta dva efekta zanemare, ukupna korekcija skale će biti data sa

$$4V_u = C + 4V_{sp} \quad (19)$$

III. EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. Aparatura

Eksperimentalni deo rada na dokazivanju ranijih izvodjenja urađen je na aparaturi tipa Tate i Smith (1932), koja je šematski prikazana na slici 9. Radi kontrole Dr. R.K. Asundi izveo je paralelan eksperiment na aparaturi tipa Lozier (1934).

Elektroni iz usijane volframske niti ubrzavaju se sistemom elektroda sa malim otvorima na željenu energiju, propuštaju kroz ionizacijsku komoru u kojoj se pod određenim pritiskom i temperaturom nalazi gas koji se ispituje, a zatim sakupljaju i mere na kolektoru elektrona. Elektroni se sem toga drže u uskom snopu pomoću magnetnog polja jačine 300 - 400 Oe koje je paralelno sa osom aparature. Za eksperimente je korišćen ceo spektar elektrona iz usijane niti temperature 1600°K . Temperatura niti određivana je pomoću optičkog pirometra sa tačnošću od $\pm 50^{\circ}\text{K}$, odnosno kT je određivano sa tačnošću od $\pm 0,004$ eV.

Pritisak gasa u komori meren je McLeod-ovim manometrom sa tačnošću od $\pm 4\%$, a ionizaciono merilo služilo je samo za kontrolu.

Temperatura gase određivana je pomoću živinog termometra sa tačnošću od $\pm 0,3\%$.

Struja jona, struja elektrona i struja rasejanih elektrona merene su pomoću elektrometarskih lampi sa standardnim otpornicima čija je vrednost određena sa $\pm 5\%$.

III.2. Merenje preseka za ionizaciju i zahvat

Za nekoliko gasova: argon, kiseonik, ugljenmonoksid i ugljendioksid mereni su početni delovi krive preseka za ionizaciju, a za kiseonik još i početni deo krive za zahvat elektrona, da bi se, uz primenu korekcije energetske skale elektrona izvedene teorijski u glavi II, iz eksperimentalnih rezultata odredili kritični potencijali.

Apsolutne vrednosti preseka određivane su u funkciji energije elektrona pomoću obrasca

$$\sigma = \frac{i_j}{i_e + i_{ee}} \cdot \frac{T}{p} \cdot \frac{3,535 \cdot 10^{16}}{273 \cdot l}$$

Dužina ionizacione komore l bila je poznata, a promenjive veličine i_j - struja jona, i_e - struja elektrona, i_{ee} - struja rasejanih elektrona koji se sakupljaju na izlaznoj elektrodi (S_6), T - temperatura gasa u $^{\circ}\text{K}$ i p - pritisak gasa u mm Hg određivane su u toku eksperimenta za svaku energiju elektrona.

III.3. Određivanje spektra elektrona

Energetska raspodela elektrona u snopu određivana je metodom zaprečnog potencijala koji je primenjivan na elektrode S_6 i S_7 istovremeno, kako bi se izbegao prodor električnog polja kroz otvor jedne elektrode. Time su greške usled prodora električnog polja, za datu aparaturu, svedene na minimum.

Struja elektrona koji dospevaju kroz elektrode S_6 i S_7 merena je u zavisnosti od veličine zaprečnog potencijala. Kao rezultat dobijena je kriva energetske raspodele elektrona, koja je prikazanana slici 10.

Diferenciranjem dobijene krive dobijena je energetska raspodela elektrona ili spektra elektrona koji je takođe prikazan na slici 10, kriva B. Poredjenje krive B sa teorijski nadjenom raspodelom za istu temperaturu niti pokazuje da su krive gotovo identične, a da male razlike nastaju samo usled razvlačenja niskoenergetskog dela spektra. Može se, dakle, uzeti da je srednja energija elektrona jednaka $2kT$, kao što je to dato jednačinom (6).

III.4. Određivanje kontaktnog potencijala

Kako je ranije (odeljak II.1.2) objašnjeno, kontaktni potencijal nalazi se kao razlika u energijama maksimuma teorijske i eksperimentalne krive raspodele energije elektrona (jednačina 16). Na slici 10 prikazan je kontaktni potencijal dođen iz ovakve analize.

III.5. Ukupna korekcija energetske skale

Kao ukupnu korekciju energetske skale elektrona uzmaje se zbir kontaktnog potencijala i korekcije za oblik spektra elektrona, čije je malaženje objašnjeno u odeljcima III.3. i III.4.

III.6. Eksperimentalni rezultati

Na slikama 11.i 12. date su eksperimentalno određene krive preseka za jonizaciju u blizini kritične energije za kiseonik, ugljenmonoksid, ugljendioksid i argon, a na slici 13. početak krive preseka za zahvat elektrona u kiseoniku.

Korekcija energetske skale određivana je za svaki gas posebno i data je u tabeli I zajedno sa eksperimentalno

odredjenim vrednostima za kritične potencijale, čiji je zbir uporedjen sa spektroskopskim vrednostima za potencijal jonizacije

Tabela I

Gas	Pot.jon. nekorigovan eV	C+2kT eV	pot.jon. korigov. eV	pot.jon. spektrosk. eV	$r_e \cdot 10^{-8}$ cm
O ₂	10,98	1,25	12,23	12,11	0,0841
CO	13,41	0,60	14,01	14,009	0,0131
CO ₂	12,94	0,84	13,79	13,79	-
A	14,49	1,34	15,83	15,775	-
O ₂	3,47	1,25	4,72	-	-

U slučaju krivih za presek u kiseoniku, ugljenmonoksidu i ugljendioksidu poznato je iz spektroskopskih podataka da je naredni kritični potencija, za jonizaciju u elektronski eksitovano stanje jona, vrši za 3,9 eV, 2,6 eV, odnosno 3,0 eV od prvog ionizacionog potencijala. Otuda linearna extrapolacija krive preseka u toj energetskoj objasti treba da je punovažna. Iz tabele I vidi se da su slaganja veoma dobra. Kod molekula, u zavisnosti od razlike ravnotežnih rastojanja atoma u neutralnom molekulu i u molekulskom jonu ($r_e \cdot 10^{-8}$ cm), merenja potencijala jonizacije udarom elektrona, koja se odnose na vertikalne prelaze u skladu sa Franck-Condon-ovim principom, biće nešto viša od spektroskopskih podataka koji se odnose na prelaze iz osnovnog stanja neutralnog molekula u osnovno stanje molekulskog jona. U poslednjoj koloni tabele I date su razlike za ravnotežne položaje (Herzberg, 1951). Velika razlika kod kiseonika može da služi kao objašnjenje zašto su

potencijali jonizacije nadjeni udarom elektrona u proseku za oko 0,1 eV viši od spektroskopskih.

U slučaju argona stanja $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$ rastavljena se za svega 0,18 eV. Kako je primenjvani spektar elektro- na bio širine oko 0,8 eV, to će kriva preseka odgovarati tim dvama stanjima, a extrapolisana vrednost bi trebala da bude više od prvog ionizacionog potencijala. Kao što se vidi iz tabele I ovo je potvrđeno i eksperimentalno.

IV. ZAKLJUČAK

Razradjena je, teorijski i eksperimentalno, apsolutna metoda za odredjivanje korekcije energetske skale elektrona koja ne zahteva primenu standardnog rasa. Eksperimentalna odredjivanja (Tabela I) pokazala su da je zanemarivanje nekih efekata koji bi mogli da utiču na korekciju energetske skale bilo ispravno, i da se korigovane vrednosti slažu sa spektroskopski odredjenim vrednostima za bolje od 0,08 eV koliko iznosi procenjena greška u merenjima. Kontaktni potencijal koji je najvažniji činilac u korekciji skale jako se menja od gasa do gasa, kao što to može da se vidi iz tabele I, čime je pouzdanost ranijih metoda kalibracije dovedena u pitanje. Bilo bi od interesa prići sistematskom ispitivanju zavisnosti izlaznog rada metala \emptyset od osončina i pritiska gasa.

Razradjena metoda će biti veoma korisna za odredjivanje kritičnih potencijala pozitivnih jona neispitanih gasova jer ne zahteva kalibraciju aparature koja je ranije bila neophodna. Time će brzina ispitivanja biti znatno povećana, a greške čiji je izvor bio u promeni kontaktnog potencijala u raznim gasovima biće sasvim izbegnute.

Kod odredjivanja potencijala pojavljivanja negativnih jona metoda će biti od presudnog značaja za smanjenje razlika u vrednostima koje daju razni autori, tim pre što za ove procese ne postoje standardni gasovi čije su kritične vrednosti odredjene nekom drugom eksperimentalnom metodom. Postoji nado da će time biti uklonjene i velike razlike u elektronskim afinitetima za atome koje daju razni eksperimentatori, a koje idu i do 100 %.

V. LITERATURA

Arnot F.L.; Collision Processes in Gases, Methuen's
London, 1956

Asundi R.K. and Kurepa M.V.; Brit. J. Applied Phys, to be
published.

34.519.1958.

Craggs J.D., McDowell C.A. and Warren J.W.;
Trans. Par. Soc., 48.1093.1952.

Eisinger J.; J. chem. Phys., 27.1206.1957.
28. 165.1958.
29.1154.1958.
30. 412.1959.

Field F.H. and Franklin J.L.: Electron Impact Phenomena, p.28.
Academic Press Inc., New York, 1957.

Foner S.N. and Nall B.H., Phys. Rev., 122.512.1961.

Fox R.E., Hickam W.M., Kjeldaas T.Jr., and Grove D.J.:
Phys. Rev., 84.859. 1951.

Fox. R.E., Hickam W.M., Grove D.J. and Kjeldaas T.Jr.:
Phys. Rev. Sci. Instr., 26.1101.1955.

Fox R.E.: J. chem. Phys., 35.1379.1961.

Fowler R.H., Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press. 1929.

Geltman S.: Phys. Rev., 102.171.1956.

Herzberg G.: Molecular Spectra and Molecular Structure,
D.van Nostrand Co.Inc., London 1951.

Hickam W.M. and Fox. R.E.: Paper presented at 3th ann.meeting
Am.Sc.Testing Materials; Committee on Mass Spectro-
metry; San Francisco 1955.

Hickam W.M., Fox R.E. and Kjeldaas T.Jr.: Phys.Rev., 96.63.1959.

Honig R.E.: J. chem. Phys., 16.105.1948.

Hutson A.R.: Phys. Rev. 98.889.1955.

Kittel C.: Introduction to solid State Physics,

John Wiley and Sons, New York 1953.

- Lozier W.W.: Phys. Rev., 36.1285.1934.
- Massey H.S.W. and Burhop E.H.S.: Electronic and Ionic Impact Phenomena
Oxford, At the Clarendon Press,
1956.
- Mitchell J.J. and Coleman F.F.: J.chemPhys., 17.44.1949.
- Nottingham W.B., Phys.Rev., 55.203.1939.
- Schulz G.J.: Phys.Rev., 128.178.1962
- Stevenson D.P. and Hipple J.A.: J. Am.Chem. Soc, 64.2766.1942.
- Tate J.T. and Smith P.T.: Phys.Rev., 39.270.1932.
- Waldron J.D. and Wood K.: Mass Spectrometry. p.16.
Institute of Petroleum, London, 1952

DODATAK I.

Izvodjenje vrednosti za Fermi nivo volframa

Funkcija raspodele elektrona u metalu data je sa

$$f = \frac{1}{e^{(W-W_F)kT} + 1} \quad (I.1)$$

gde je W_F energija granice raspodele koja se naziva Fermi nivo. W_F zavisi od temperature metala. Vrednost Fermi nivoa na absolutnoj nuli temperaturi (0°K) data je sa

$$W_F = \frac{f^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (I.2)$$

ovde je m - masa elektrona, a N - broj slobodnih elektrona u cm^3 .

Za više temperature W_F može da se izračuna u funkciji temperature pomoću prve aproksimacije strogo izведенog obrasca koja glasi

$$W_{F,T} = W_{F,0} \left[1 - \frac{T^2}{12} \left(\frac{kT}{W_{F,0}} \right)^2 \right] \quad (I.3)$$

Ako se pretpostavi da je broj slobodnih elektrona u cm^3 približno jednak broju atoma u cm^3 , tj. da svaki atom metala predaje po jedan valentni elektron u provodnu traku metala, tada može da se nadje iz

$$N = \frac{N_A}{A} \rho z \quad (I.4)$$

ovde je N_A - Avogadro-ov broj; ρ - gustina metala u g/cm^3 , Atomska težina metala, a z - broj elektrona koji metal daje u provodnu traku.

Zamenom vrednosti za volfram u jednačinama (I.2)
i (I.4) dobija se da je

$$\epsilon_1 = W_{F,T} = 5,70 \text{ eV}$$

DODATAK II

Uticaj električnog polja na izlazni rad metala

Posmatrajmo izlaz elektrona iz metala. Njegov put može da se podeli na dva dela: prvi, do $x = x_0$ na kome se elektron nalazi pod dejstvom interakcionih sila sa elektrom i jonima metala, i drugi, za $x > x_0$ gde se sve sile koje na njega deluju mogu da zamene silom "luka u ogledalu". Kad nema spoljašnjeg električnog polja iz metala izlaze samo elektroni čija je energija veća od izlaznog rada metala ϕ . Ako postoji spoljašnje električno polje koje deluje nasuprot silama koje drže elektron onda će izlazni rad metala da se smanji.

Na slici 14. kriva ABC daje raspodelu potencijala koji odgovara sili $e^2/4x^2$. Kriva DEF je raspodela potencijala spoljašnjeg električnog polja. Rezultujuća sila predstavljena je krivom MQG. Kriva ima minimum. Levo od njega polja usporava izlazak elektrona, a desno od njega ga ubrzava. Spoljašnje polje odvaja od metala sve elektrone koji se nadju na rastojanju većem od x_m .

Energija potrebna elektronu da napusti metal manja je od izlaznog rada za eV_m , gde je V_m potencijal minimuma krive MQG.

$$4\phi = eV_m$$

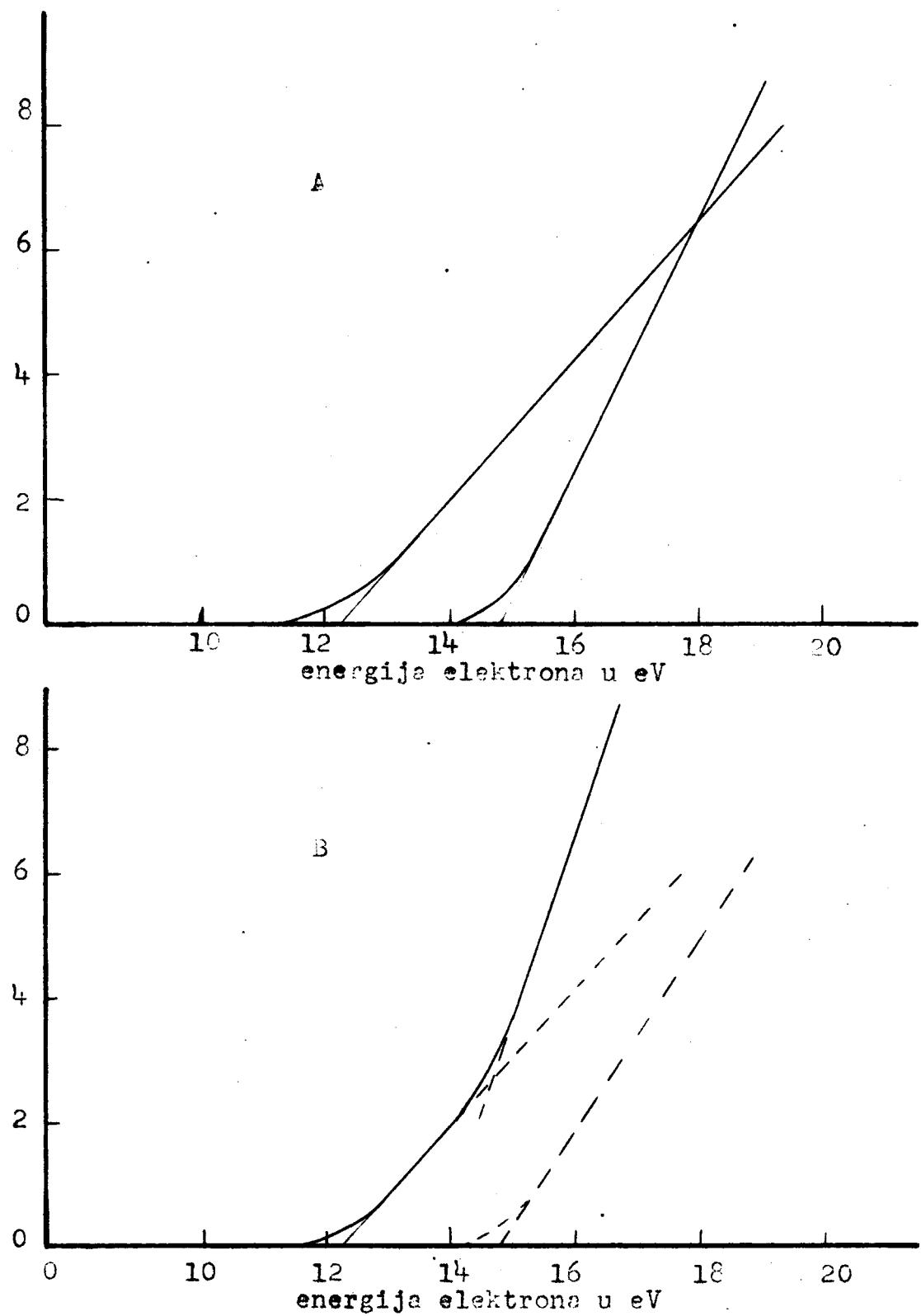
$$V_m = E^{1/2} e^{1/2}$$

$$\Delta\phi = E^{1/2} e^{3/2}$$

Zamenom poznatih numeričkih vrednosti dobija se da je

$$\Delta\phi = 7,69 \cdot 10^{-4} \text{ V ev}$$

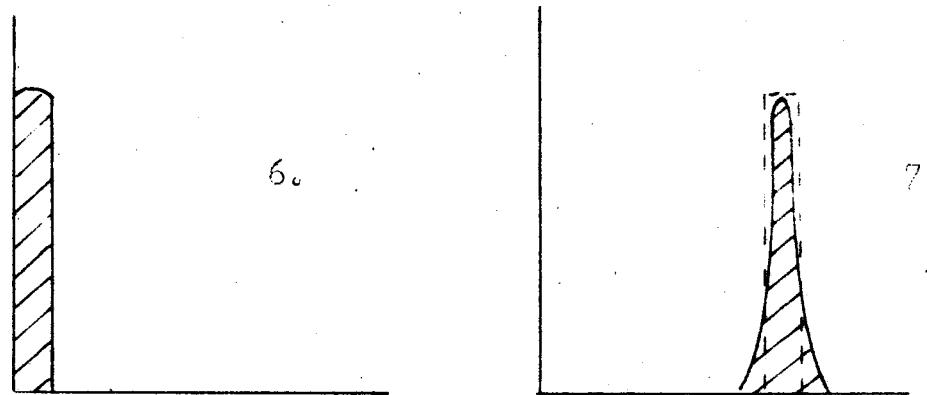
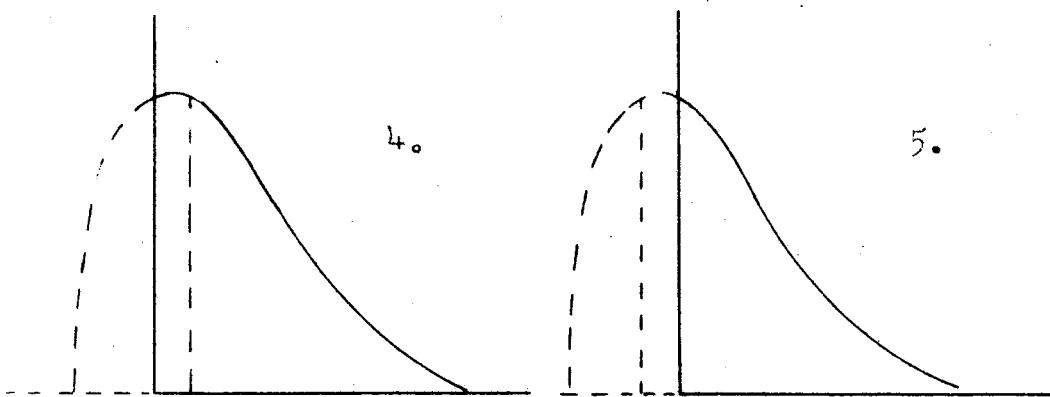
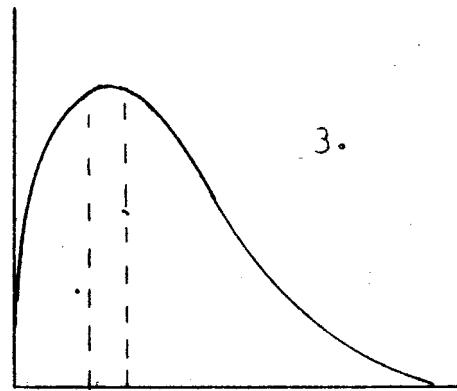
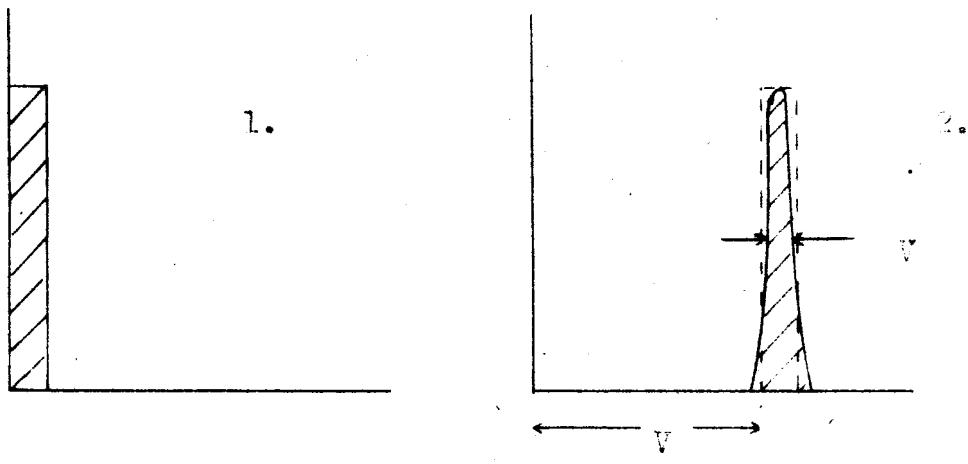
gde je V razlika potencijala izmedju niti emitora elektrona i prve elektrode za kolimaciju. U našim eksperimentima V nije bilo veće od 10 V, tako da je promena u izlaznom radu daleko manja od grešaka u merenju energije elektrona, te je mogla da bude zanemarena.



Slika 1. Grafici za kalibraciju energije elektrona

A- zasebno merenje standardnog i ispitivanog gasa

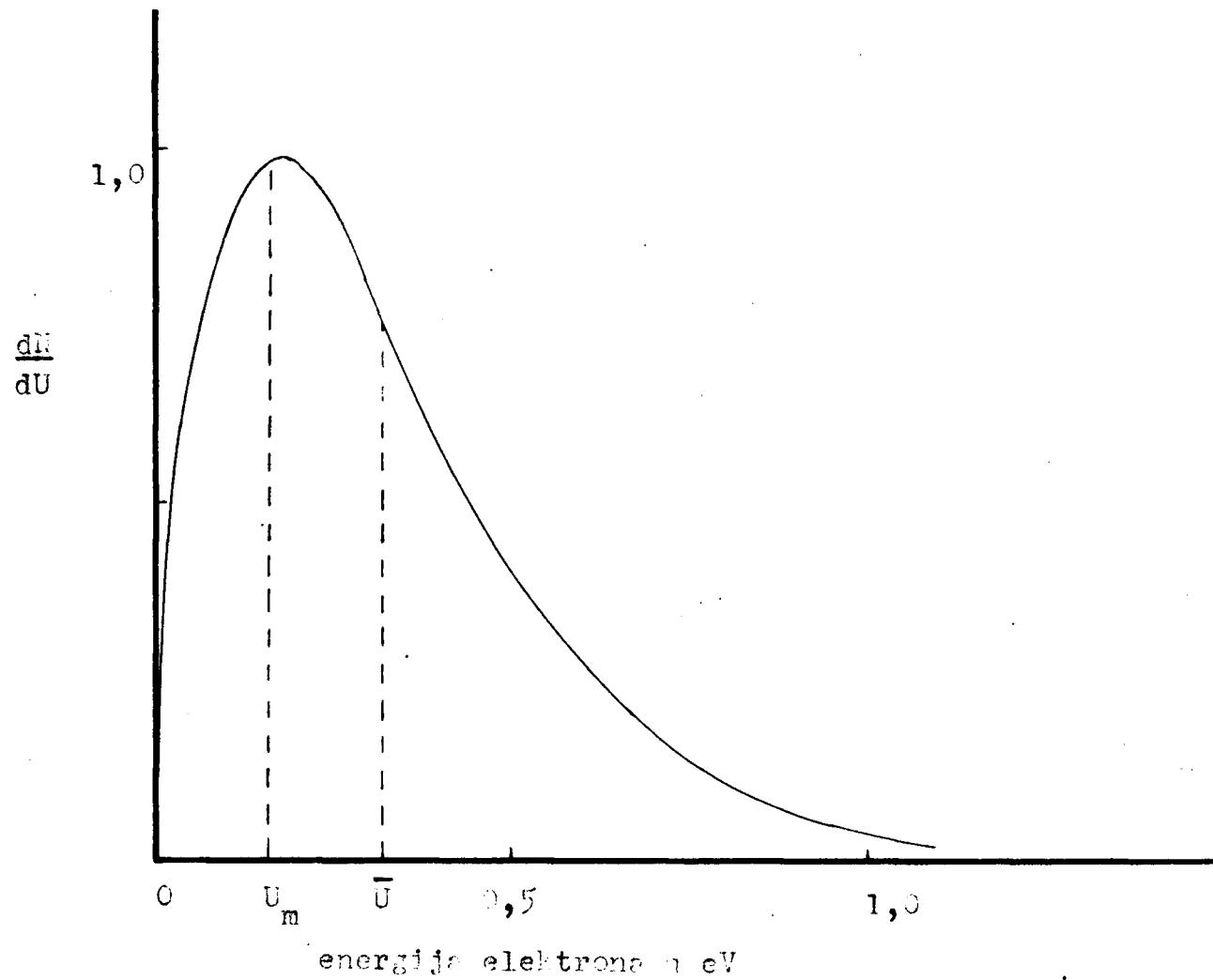
B- istovremeno merenje standardnog i ispitivanog gasa



Slike 2. Spektri elektrona

1 i 2 - monoenergetski snop elektrona

3,4,5,6 i 7 - izosimonoenergetski snop elektrona



Slika 3. Teorijski izvješteni kriva energetske raspodjеле elektrona iz usmjerene mlefe.

energija elektrone u eV

0,3

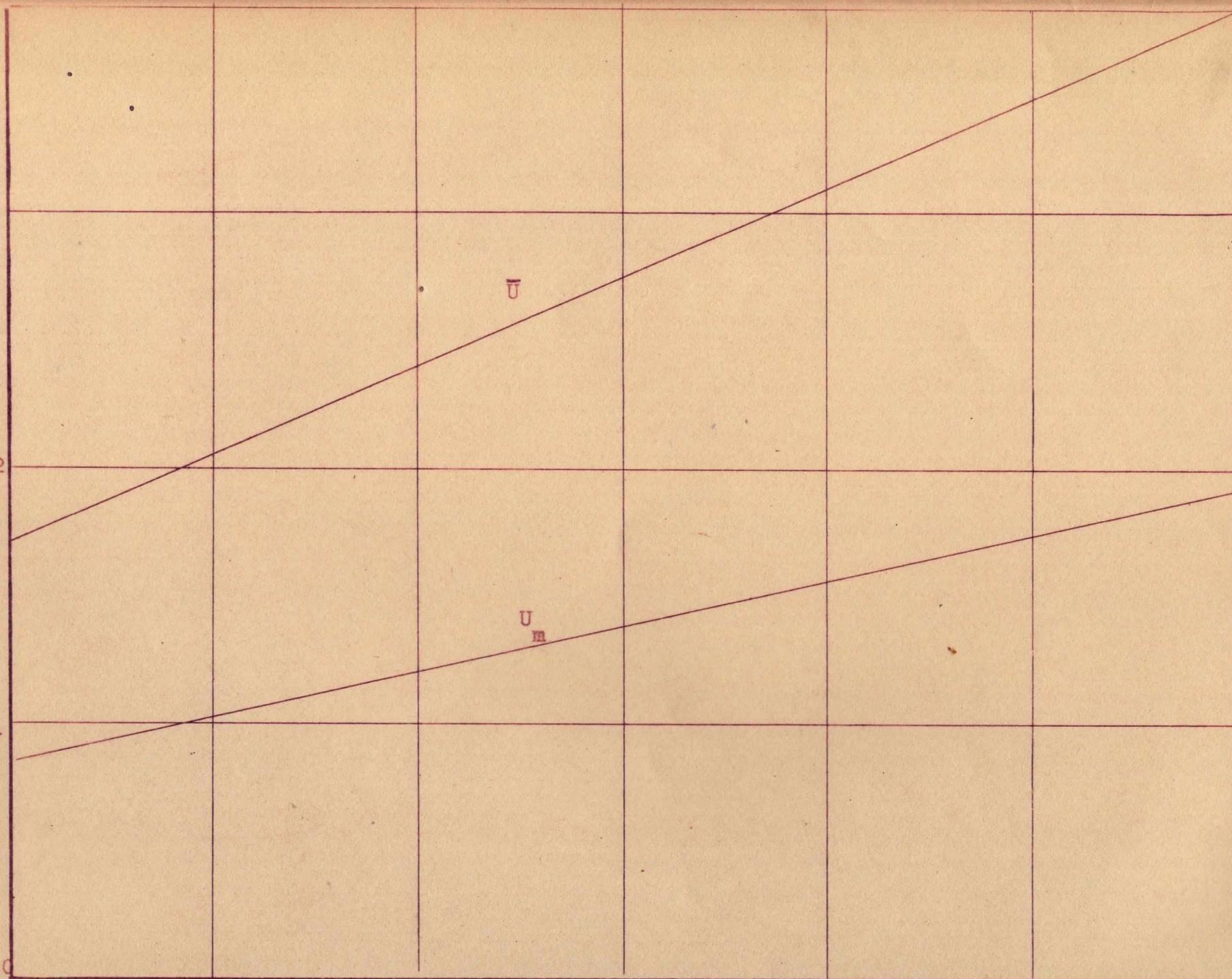
0,2

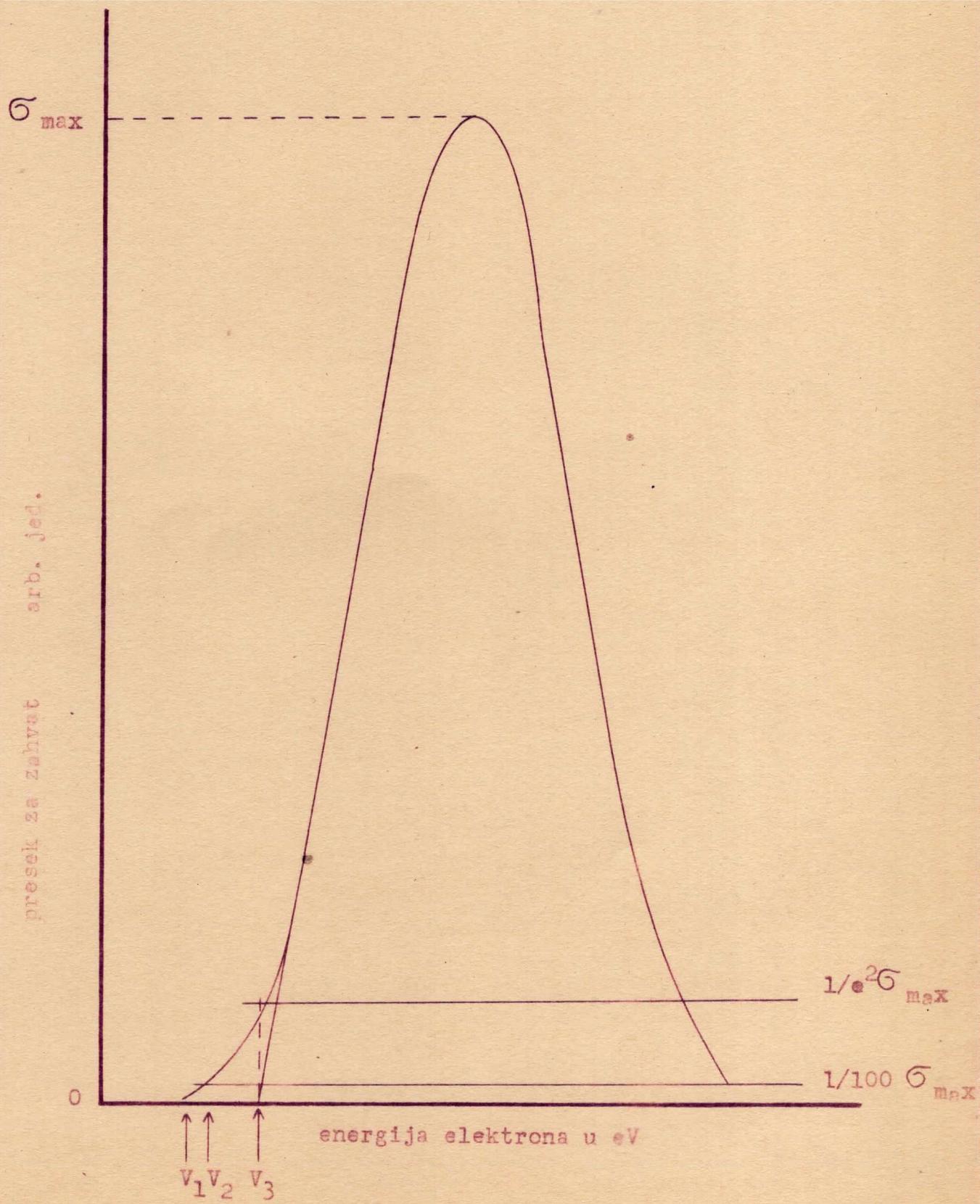
0,1

0,0

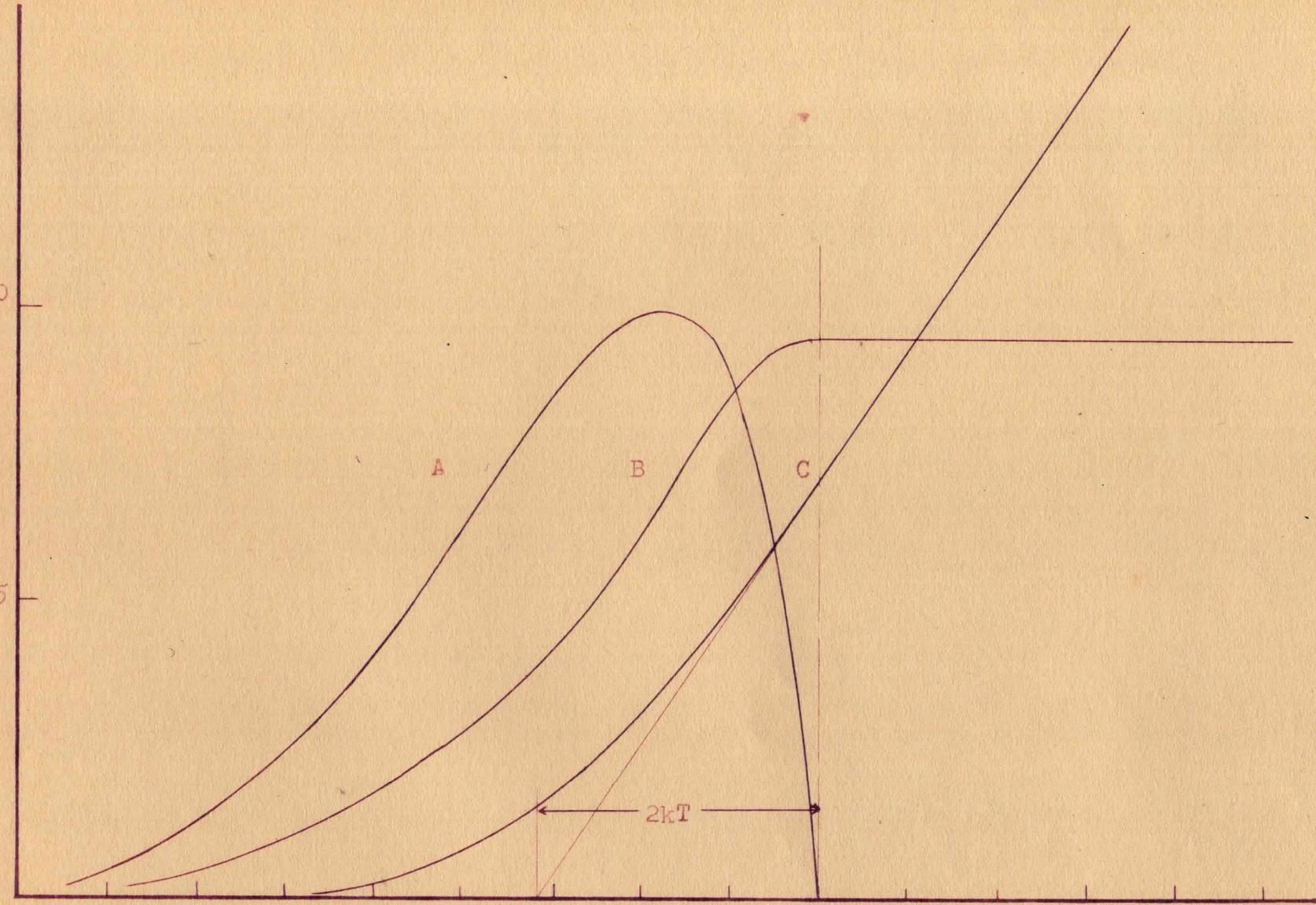
U

U_m



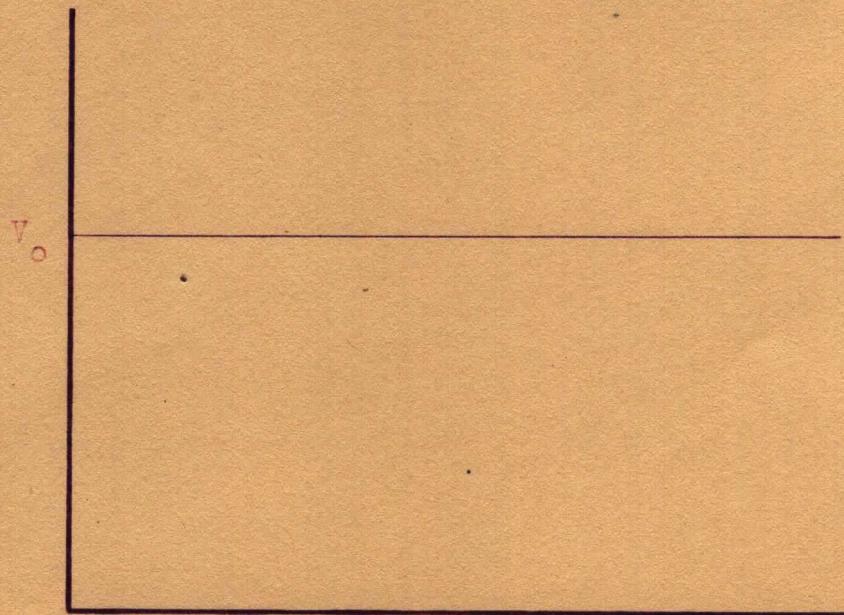
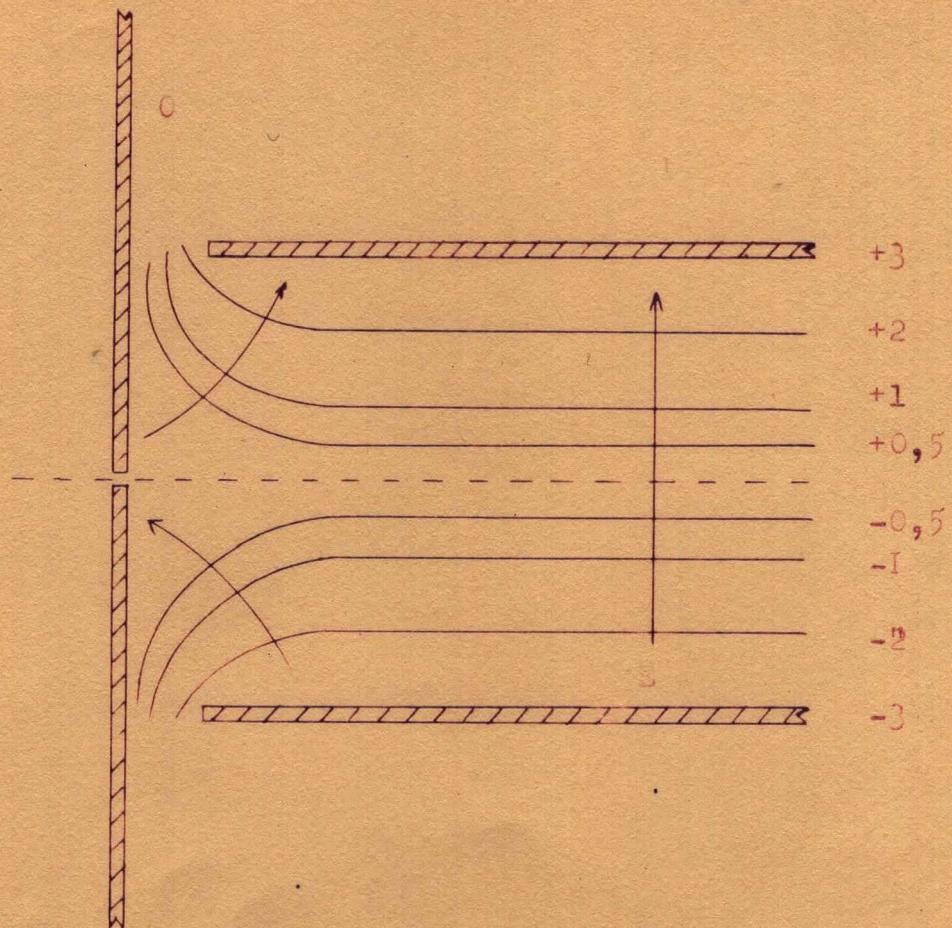


Slika 5. Tipičan oblik krive preseka za rezonantni zahvat elektrona.



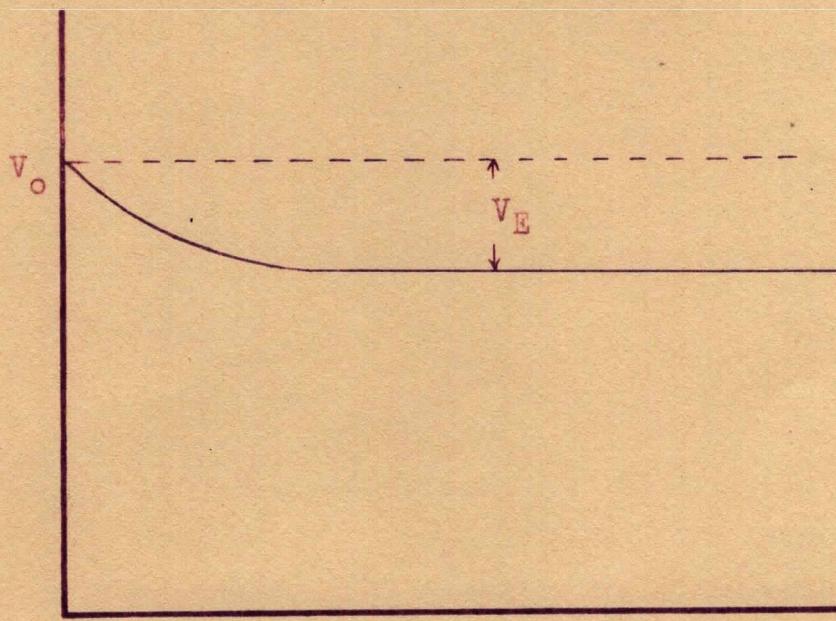
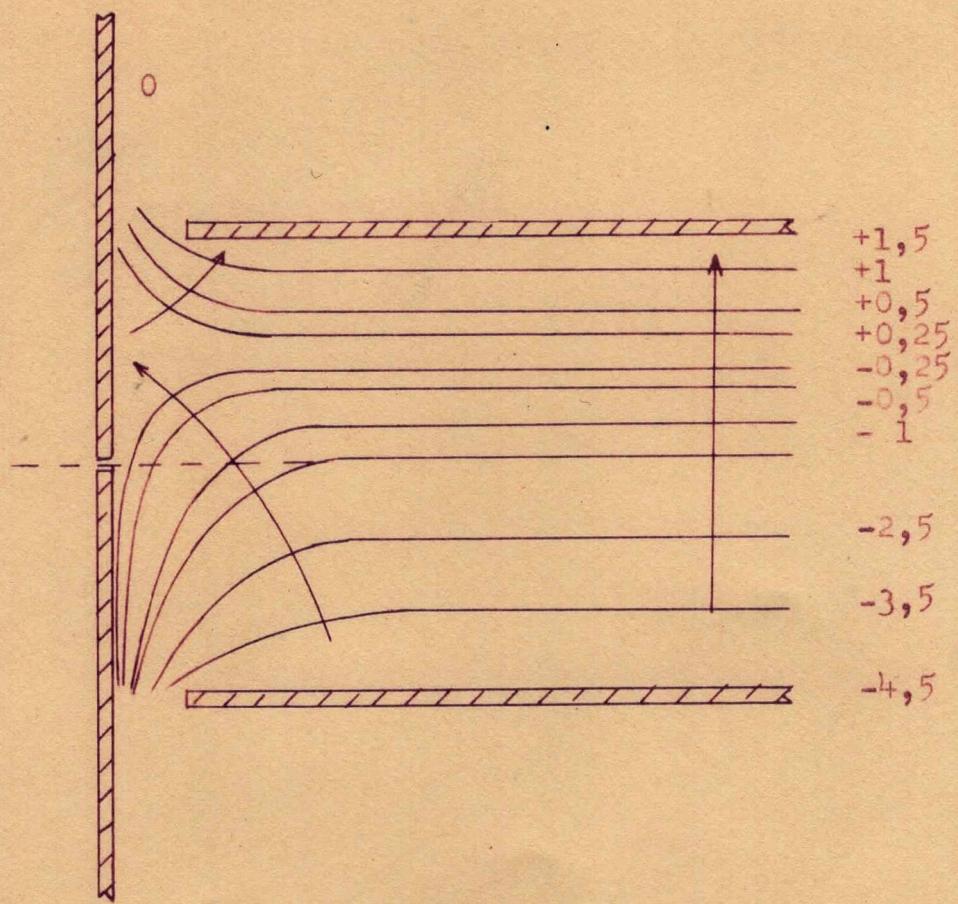
energija elektrona u eV - skala u arbitrernim jedinicama

Slika 6. Grafički prikaz izvodjenja oblika krive preseka u blizini kritične energije



Prestojanje u emoci od ulazne elektrode

slike 7. ... model električnog polja u službu rprimene
jedneih potencijala



rastojanje u komori od ulazne elektrode

Slika 8. Rasподела елекtričnog polja u slučaju primene nejednakih potencijala

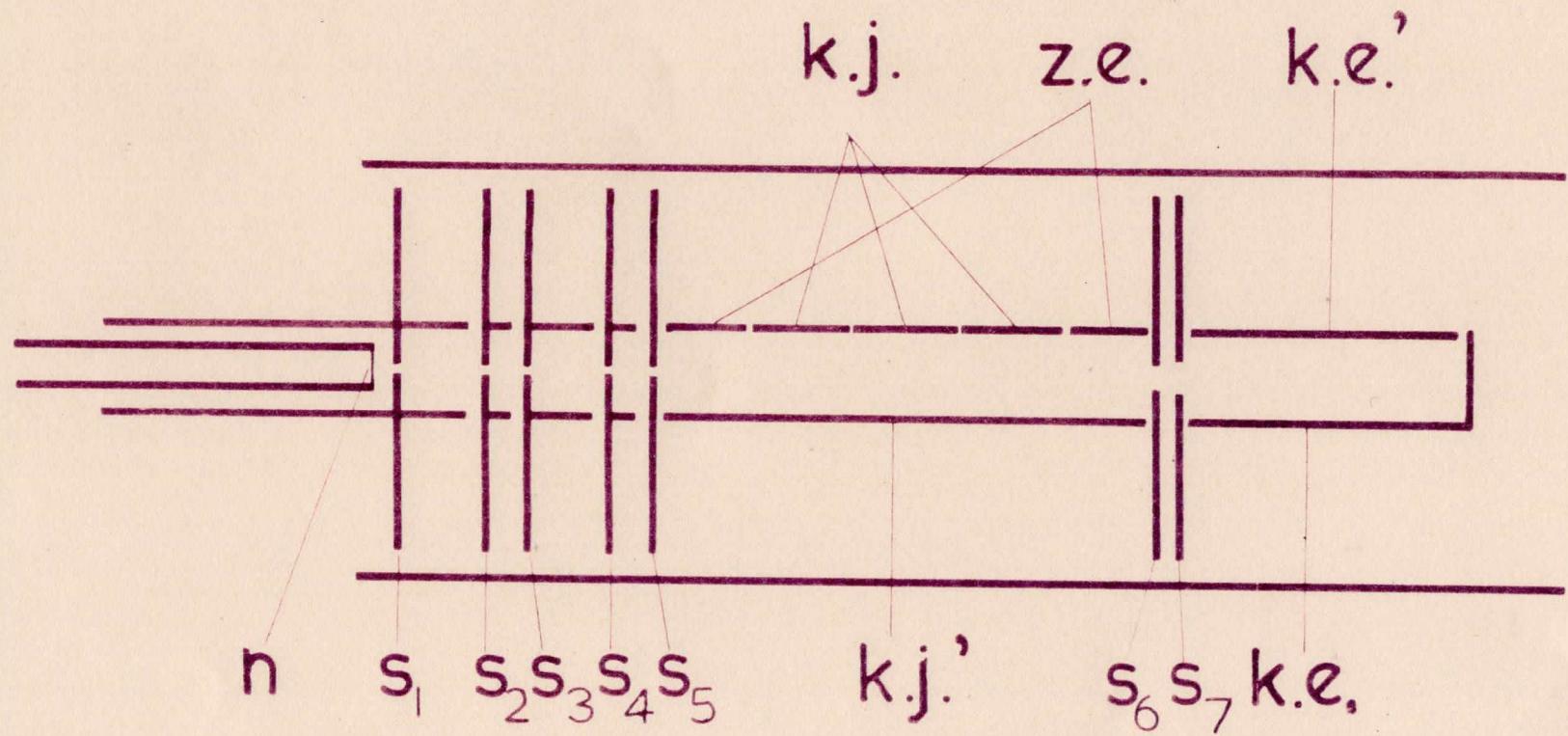
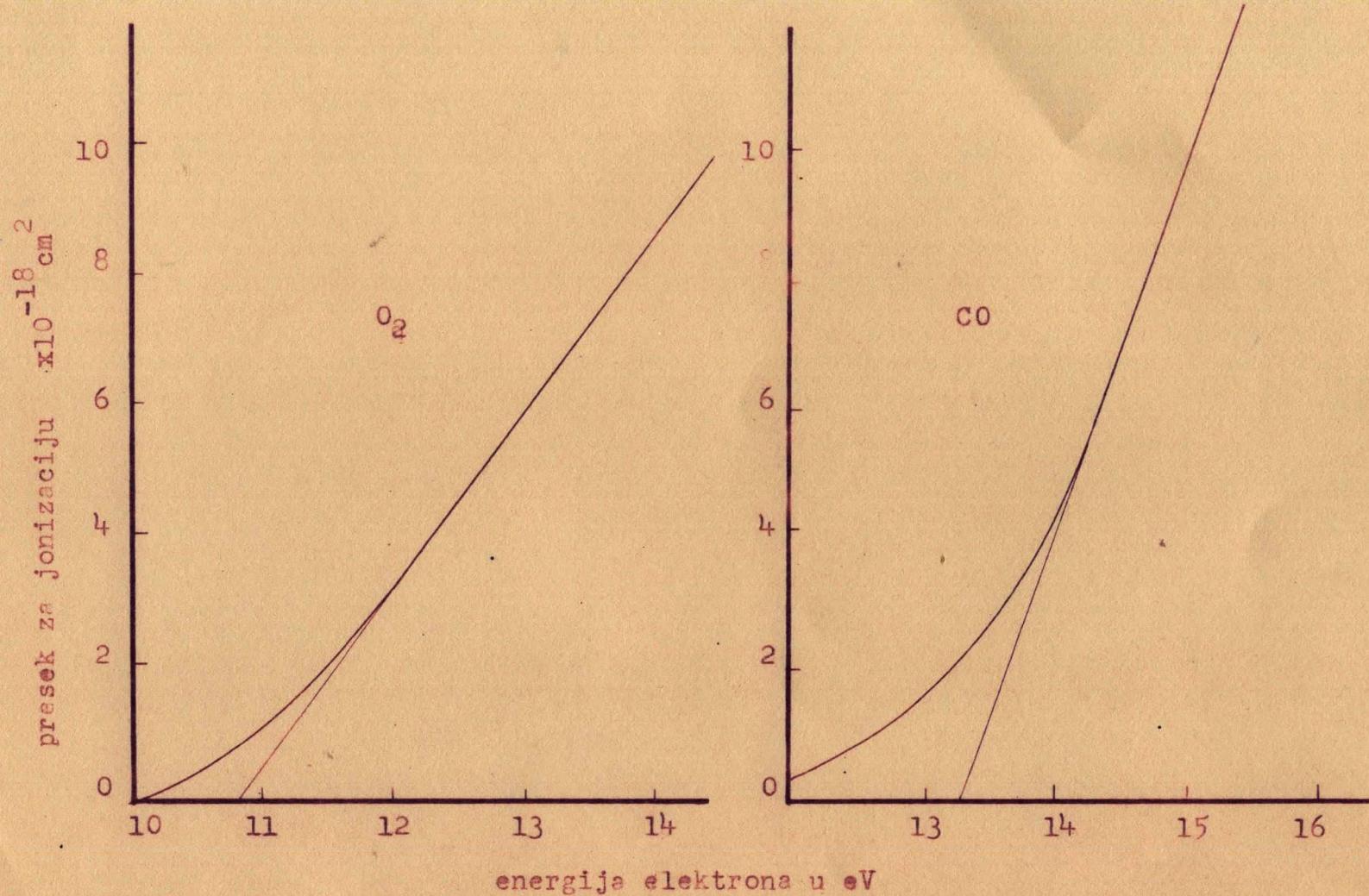
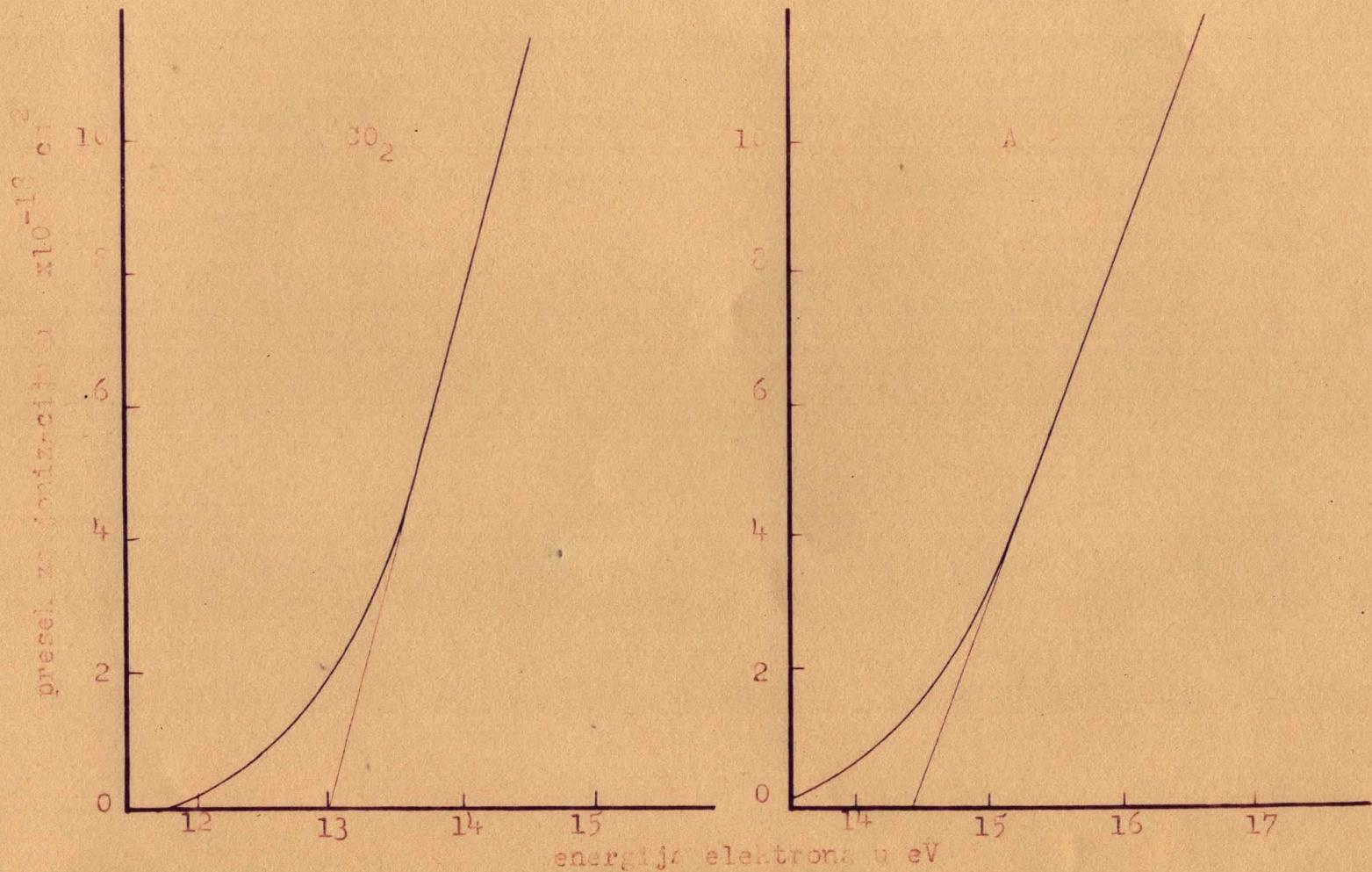


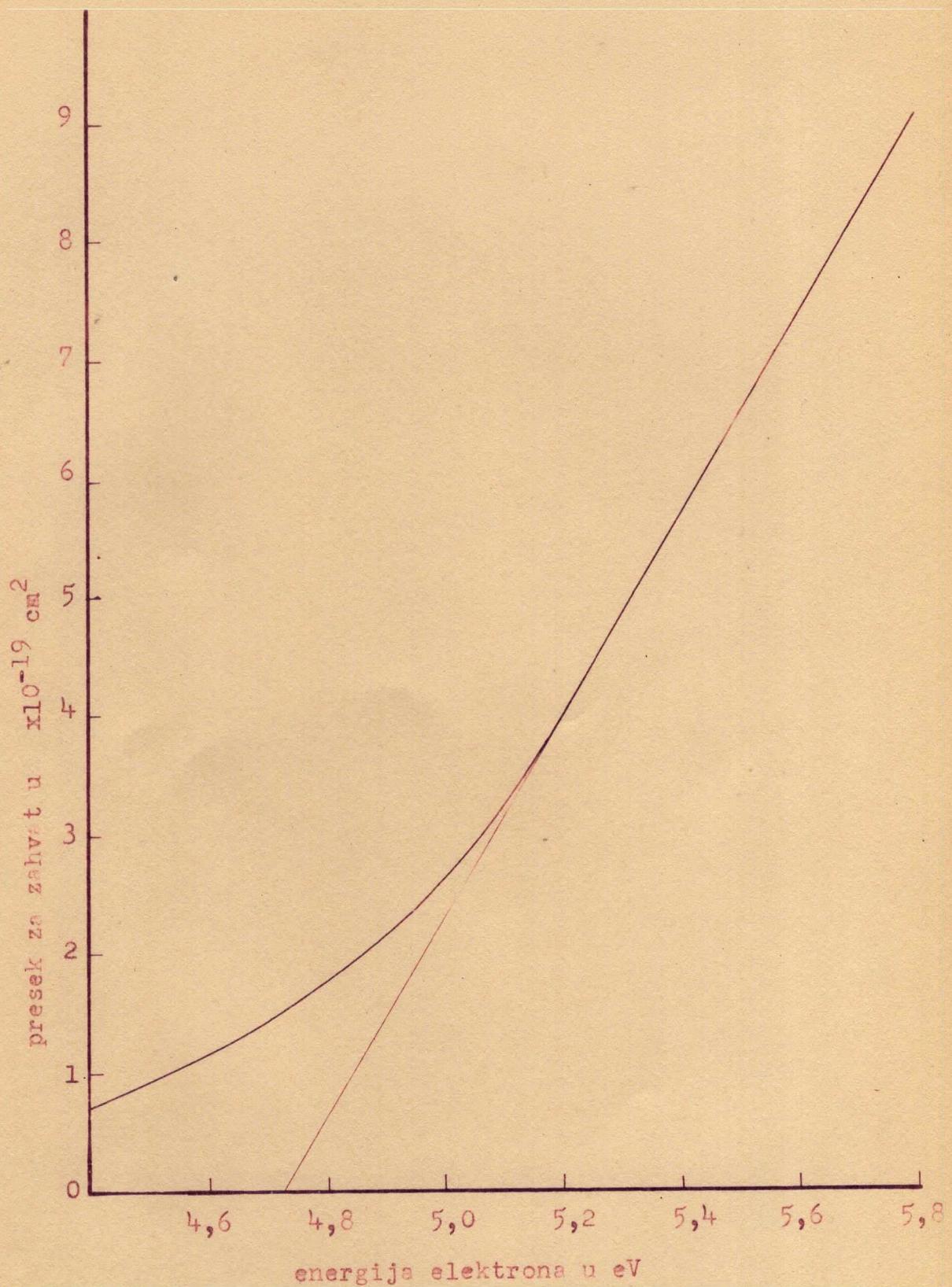
Diagram illustrating transitions



Slika 11. Krive preseka za kiseonik i ugljen monoksid.

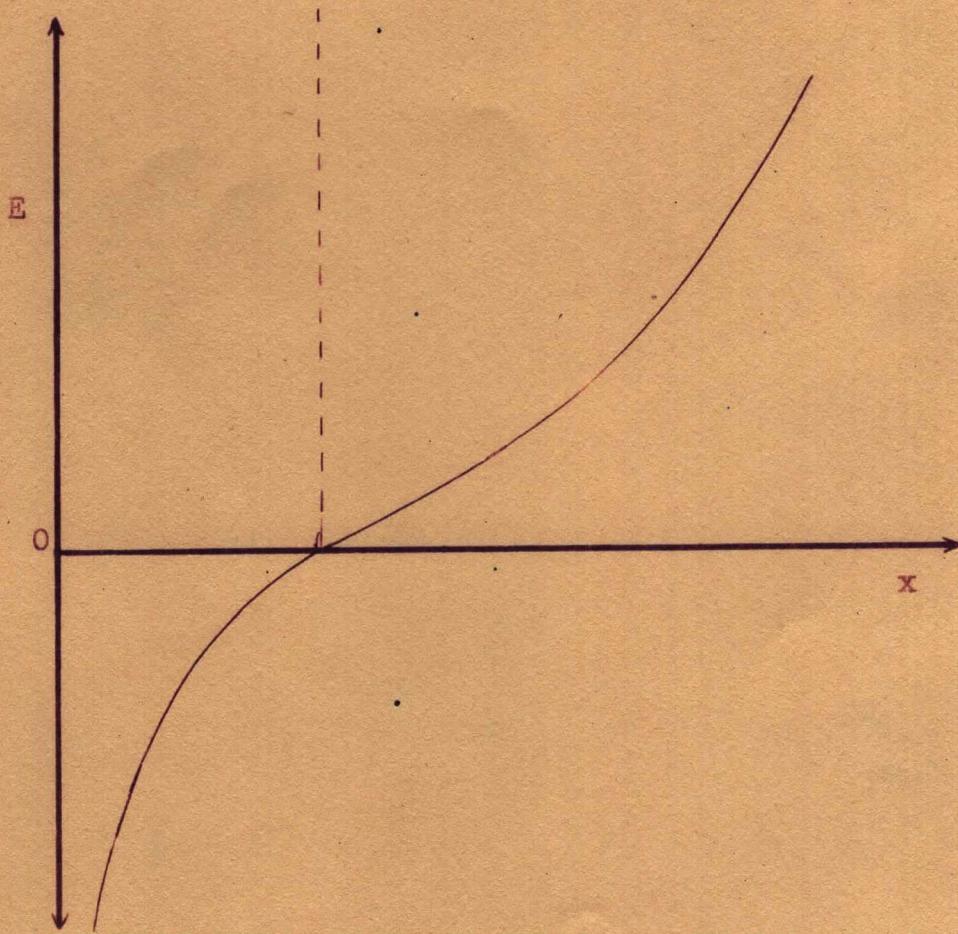
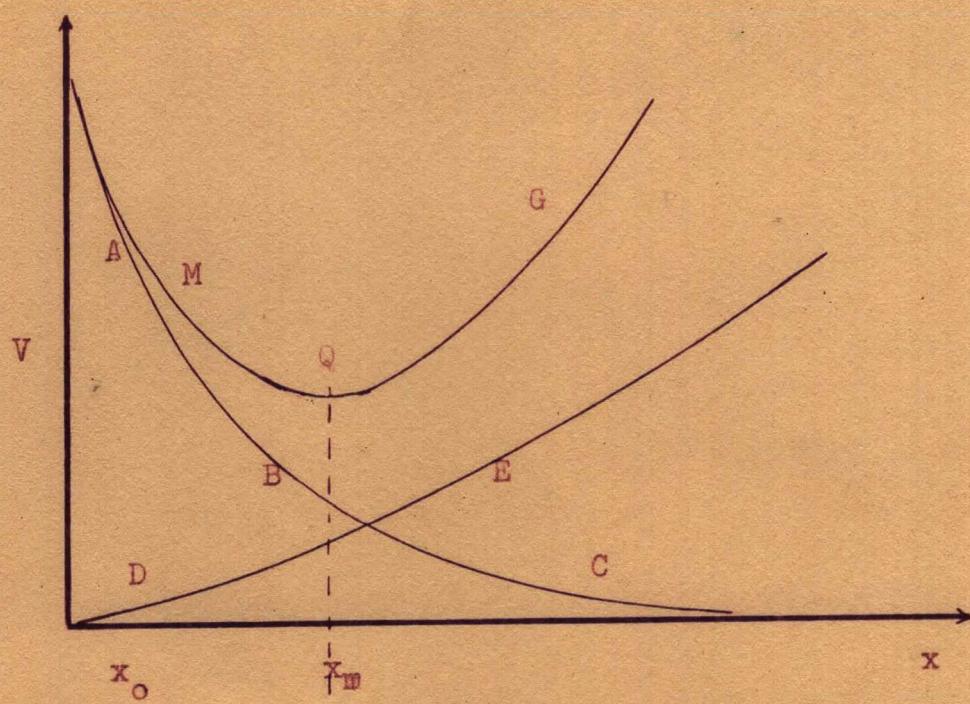


Slika 12. crive preseka za ugljen dioksid u argon.



Slika 13. Kriva preseka za zavhat

elektrona u kiseoniku



Slika 11. Razodela potencijala i električnog polja u blizini emisione nitke